

Darstellung
fluoreszierender carbocyclischer und
heterocyclischer Verbindungen

von

Robert Biebl
aus Falkenau (Eger)

Darstellung fluoreszierender carbocyclischer
und heterocyclischer Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Robert B i e b l

aus
Falkenau (Eger)

1962

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1962.

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. V o l z

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1958 bis August 1962 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Theoretischer Teil

Zusammenfassung	1
A. 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-dioxid; 2,5-Di-[benzo [b] furanyl-(2')] -1,3,4-oxdiazol und 2,5-Di-[benzo [b] thienyl-(2')] -1,3,4-oxdiazol	4
B. Substituierte 2-Aryl-benzimidazole, -benzoxazole und -indene	7
C. 7-Methoxy-[indeno[3,2-b] benzothienyl] -,5,5-dioxid ...	11
D. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen, welche in 2-Stellung direkt, oder welche über Diphe= nyl- oder Äthylenbrücken verknüpft sind	12
α) Direkt verknüpfte Verbindungen	12
β) Über Diphenylbrücken verknüpfte Verbindungen	14
γ) Über Äthylenbrücken verknüpfte Verbindungen	16
E. UV-Spektren und Tabellen	19

Experimenteller Teil

A. 1) 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-dioxid	31
a) 1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-buten-(2)- dion-(1,4) (I)	31
b) 1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-butan- dion-(1,4) (II)	32
c) 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen (III) ..	33
d) 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen- 1,1-dioxid (IV)	34
2) 2,5-Di-[benzo [b] furanyl-(2')] -1,3,4-oxdiazol (VI).	34
3) 2,5-Di-[benzo [b] thienyl-(2')] -1,3,4-oxdiazol (VIII)	36
4) Versuche zur Darstellung von 3,6-Di-(4'-acetyl- aminophenyl)-1,2-diazin	38

a) 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4)	38
b) Versuche zur Kondensation mit Hydrazin	39
B. Substituierte 2-Aryl-benzimidazole, -benzoxazole und -indene	40
1) 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzoxazol (X)	40
a) durch Oxydation von 2-(2-Methoxy-benzyliden-amino)-phenol	40
b) durch Reduktion von 2-Methoxybenzoesäure-o-nitrophenylester	40
2) 2-(2'-Methylsulfon-phenyl)-benzoxazol (XI)	42
3) 2-(2-Naphthyl)-benzimidazol (XII)	43
4) 5(?) oder 6(?)-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-inden (XX)	44
a) x,x'-Dinitro-2-phenyl-2,3 H-inden (XV;XVI,XVII)	44
b) 5(?) oder 6(?)-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-inden (XIX)	45
c) 5(?) oder 6(?)-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-inden (XX)	46
C. 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothienyl]-5,5-dioxid (XXIII)	47
a) 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothiophen] (XXII)..	47
b) 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothiophen]-5,5-dioxid (XXIII)	49
D. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen, welche in 2-Stellung direkt, oder welche über Diphenyl- oder Äthylenbrücken verknüpft sind	50
α) Direkt verknüpfte Verbindungen	50
1) 2-[Benzo [b] furanyl-(2')]-benzimidazol (XXVII)	50
2) 2-[Benzo [b] furanyl-(2')]-benzoxazol (XXVIII)	51
3) 2-[Benzo [b] thienyl-(2')]-benzoxazol (XXIX)...	52
4) 2-[Benzo [b] thienyl-(2')-1,1-dioxid]-benzoxazol (XXX)	53

5)	2-[Benzo[b]thienyl-(2')]-benzimidazol(XXXI)	54
6)	Versuche zur Verseifung von Benzo[b]thio- phen-1,1-dioxid-2-carbonsäure-methylester und Methylierung des Verseifungsproduktes ..	55
B)	Über Diphenylbrücken verknüpfte Verbindungen...	57
1)	4,4'-Di-[indolyl-(2')]-diphenyl (XXXII)	57
2)	4,4'-Di-[imidazo [1,2-a]pyridyl-(2')]- diphenyl (XXXIII)	58
3)	4,4'-Di-[benzoxazolyl-(2')]-diphenyl (XXXIV)	59
γ)	Über Äthylenbrücken verknüpfte Verbindungen ...	60
1)	1,2-Bis-[indenyl-(2)]-äthylen (XXXVII)	62
a)	Bis-[2-hydroxy-2,3H-indenyl-(2)]- acetylen (XXXV)	60
b)	1,2-Bis-[2'-hydroxy-2',3'H-indenyl-(2')]- äthylen (XXXVI)	61
c)	1,2-Bis-[indenyl-(2)]-äthylen (XXXVII)	62
d)	Bis-[indenyl-(2)]-acetylen (XXXVIII)	63
2)	1,2-Bis-[benzo[b]furanyl-(2)]-äthylen(XXXIX)	64
a)	Benzo[b]furan-aldehyd-(2)	64
b)	[Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl- phosphoniumchlorid	65
3)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-phenyl-äthylen(XI)	66
4)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[4-nitro-phenyl]- äthylen (XII)	67
5)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[4-dimethyl-amino- phenyl]-äthylen (XLII)	68
6)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[3,4-dimethoxy- phenyl]-äthylen (XLIII)	68
7)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[furanyl-(2)]- äthylen (XLIV)	69
8)	1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[benzo[b]thienyl- (2)-1,1-dioxid]-äthylen (XLV)	70
9)	1,2-Bis-[6-methoxy-benzo[b]furanyl-(2)]- äthylen (XLVI)	72

a) 2-Hydroxymethyl-6-methoxy-benzo [b] furan.....	71
b) 6-Methoxy-benzo [b] furan-aldehyd-(2)	71
Lebenslauf	75

-o00o-

Zusammenfassung

2,5-substituierte Thiophene und 1,3,4-Oxdiazole wurden dargestellt und die Lage ihrer Fluoreszenzmaxima und ihre relativen Fluoreszenzausbeuten verglichen.

Substituierte 2-Aryl-benzimidazole, -benzoxazole und -indene wurden dargestellt und der Einfluß der Substituenten auf die Fluoreszenz untersucht.

Am Beispiel des 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothienyl]-5,5-dioxids wurde eine Verminderung der Fluoreszenz durch Verknüpfung der 3,2'-Stellung im 2-Phenyl-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid gezeigt.

Durch Kombination des Benzimidazol- und des Benzoxazolringes mit dem Benzo[b]thiophen- und dem Benzo[b]furanring wurden unsymmetrisch gebaute, intensiv fluoreszierende Verbindungen erhalten.

Verknüpfung heterocyclischer Ringsysteme über Diphenylbrücken ergab sehr gut fluoreszierende Verbindungen, ebenso die Verknüpfung von Inden bzw. Benzo[b]furan über Äthylenbrücken mittels der Grignard- oder der Wittig-Reaktion. Bei den substituierten Äthylenen wurde gezeigt, daß mit steigender Asymmetrie des Moleküls das Fluoreszenzvermögen abnimmt.

Die UV-Absorptionsspektren aller Verbindungen wurden aufgenommen.

THEORETISCHER TEIL

Fluoreszierende, ungefärbte organische Verbindungen haben die Eigenschaft, kurzwelliges, ultraviolett Licht in längerwelliges, sichtbares Licht umzuwandeln. Diese Eigenschaft wird bei optischen Aufhellern und Szintillatoren zur Flüssigkeitsszintillationszählung verwertet. Dabei wird eine möglichst hohe Fluoreszenzausbeute ¹⁾ neben einer Lage des Fluoreszenzmaximums zwischen etwa 400 und 460 m μ gewünscht. Außerdem für Szintillatorsubstanzen ²⁾ eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und für optische Aufheller ³⁾ gute Beständigkeit der Verbindung sowie gutes Aufziehvermögen auf natürliche und synthetische Fasern.

Für die Flüssigkeitsszintillationszählung hat sich 2,5-Diphenyloxazol als Primärszintillator mit einem Hauptfluoreszenzmaximum bei 365 m μ besonders bewährt ²⁾. Es löst sich gut in Toluol, besitzt eine hohe relative Quantenausbeute der Fluoreszenz, welche nach D.G. O t t und F.N. H a y e s als Standard den Wert 100 für die relative Fluoreszenzausbeute erhalten hat.

Bei den optischen Aufhellern sind Verbindungen vom Typ des schwer löslichen 1,2-Bis-[benzimidazolyl-(2)]-äthylens ^{4,3)}, welches ein Hauptfluoreszenzmaximum bei 422 m μ

-
- 1) P. N i c k e l, Dissertation Erlangen 1961.
 - 2) C.G. B e n n, F.N. H a y e s, "Liquid Scintillation Counting", Pergamon Press (New York, London, Paris) 1958.
 - 3) L. R o o s e n s, "Die Anwendung opt. Aufhellungsmittel in der photograph. Industrie", Photographische Korrespondenz 99, 3-11 u. 19-26 (1958).
 - 4) CIBA A.G., Basel, Schweizer Patent 204 111.

und eine relative Fluoreszenzausbeute von 92 besitzt, mit besonderem Erfolg in den Handel gebracht worden.

Das 2-Phenyl-benzoxazol besitzt nach D.G. O t t und Mitarb. ⁵⁾ ebenfalls ein sehr gutes Fluoreszenzvermögen mit einer relativen Fluoreszenzausbeute von 97 und dem langwelligen Hauptfluoreszenzmaximum bei 355 m μ . Ähnlich gute Fluoreszenzausbeuten und ähnlich liegende Fluoreszenzmaxima besitzen 2-Phenyl-benzimidazol, 2-Phenyl-benzofuran, 2-Phenyl-indol und 2-Phenyl-inden ¹⁾. Hingegen weist das 2-Phenyl-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid ein unerwartet langwelliges Fluoreszenzmaximum bei 417 m μ und eine relative Fluoreszenzausbeute von 100 auf, obwohl das 2-Phenyl-benzo[b]thiophen ein Hauptfluoreszenzmaximum bei 351 m μ mit einer relativen Fluoreszenzausbeute von nur 11 besitzt. Die relative Fluoreszenzausbeute von 105 wird im 2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid erreicht ¹⁾.

Nachdem das 2,5-Diphenyl-thiophen-1,1-dioxid als stark fluoreszierende Verbindung beschrieben worden war ⁶⁾, erschien es wünschenswert, die Fluoreszenzausbeute von 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-dioxid zu messen. Ferner wurde bei der durchgeführten, eigenen Untersuchung angestrebt, den Phenylring im 2-Phenyl-benzoxazol, -benzimidazol, -benzo[b]-furan und -benzo[b]thiophen-1,1-dioxid durch eines der vorgenannten heterocyclischen Ringsysteme zu ersetzen, um so zu ausreichend langwellig und gut fluoreszierenden Verbindungen zu gelangen. Weiterhin wurden die Benzimidazolringe im 1,2-Bis-[benzimidazolyl-(2)]-äthylen durch Benzo[b]furan, Inden oder Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid ersetzt.

5) D.G. O t t, F.N. H a y e s, E. H a n s b u r y und V.N. K e r r, J.Amer.chem.Soc. 79, 5448 (1957).

6) J.L. M e l l e s und H.J. B a c k e r, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 4 (1953).

A. Darstellung von 2,5-Di(3',4'-dimethyl-phenyl)-thio=phen-1,1-dioxid (IV); 2,5-Di-[benzo [b] furanyl-(2')]-1,3,4-oxdiazol(VI) und 2,5-Di-[benzo [b] thienyl-(2')]-1,3,4-oxdiazol (VIII).

Das 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-dioxid IV wurde ebenso dargestellt wie das bekannte 2,5-Diphenyl-thiophen-1,1-dioxid ⁶⁾, indem das 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen (III) mit H_2O_2 in Eisessig oxidiert wurde ⁶⁾. III stellte man mit P_2S_3 aus dem 1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-butan-dion-(1,4) (II) dar ⁶⁾, das sich in neuartiger und einfacher Weise durch katal. Hydrierung mit Hilfe des Katalysators nach R. K u h n und H.J. H a a s ⁷⁾ aus 1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4) (I) herstellen ließ. Zum ungesättigten Diketon I führte Friedel-Crafts-Reaktion von o-Xylol mit Fumarylchlorid ⁸⁾. Das 2,5-Diphenylthiophen besitzt eine relative Fluoreszenzausbeute von 19 mit einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 394 m μ , während sein 1,1-Dioxid bei einer Fluoreszenzausbeute von nur 6 ein erwartungsgemäß langwelliges Fluoreszenzmaximum bei 513 m μ aufweist. Das 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen (III) besitzt eine relative Fluoreszenzausbeute von 22 mit einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 402 m μ , während sein 1,1-Dioxid IV eine Fluoreszenzausbeute von nur 11 mit einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 527 m μ aufweist. Erwartungsgemäß haben demnach die Methylgruppen die Fluoreszenzausbeute erhöht und die Maxima der Lichtabsorption sowie Fluoreszenz geringfügig langwellig verschoben. Bemerkenswerterweise fluoreszieren die Sulfone etwas schlechter als die Thiophene.

7) R. K u h n und H.J. H a a s, Angew.Chem. 67, 785 (1955)

8) Org.Syntheses, John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. 20, 29.

Nach dem Bauprinzip des 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazols, welches ebenso vorzüglich fluoresziert wie 2,5-Diphenyl-oxazol ⁹⁾, und welches aus Benzoylchlorid und Hydrazin über das N,N'-Dibenzoylhydrazid durch Ringschluß mit POCl_3 entsteht, wurde mit Benzo[b]furancarbonsäurechlorid-(2) über das Hydrazid V, das Oxdiazol VI und mit Benzo[b]thiophencarbonsäurechlorid-(2) über das Hydrazid VII, das Oxdiazol VIII hergestellt. Bei den Ringschlüssen von V und VII bewährte sich Thionylchlorid ¹⁰⁾. Bei einem Oxydationsversuch von VIII mit H_2O_2 in Eisessig wurde ein unter Zersetzung schmelzendes, deutlich längerwellig fluoreszierendes Produkt erhalten, welches der Elementaranalyse nach aus einem, durch Kristallisation nicht trennbarem Gemisch von Tetroxid und nicht vollständig oxidiertem Dioxid bestand.

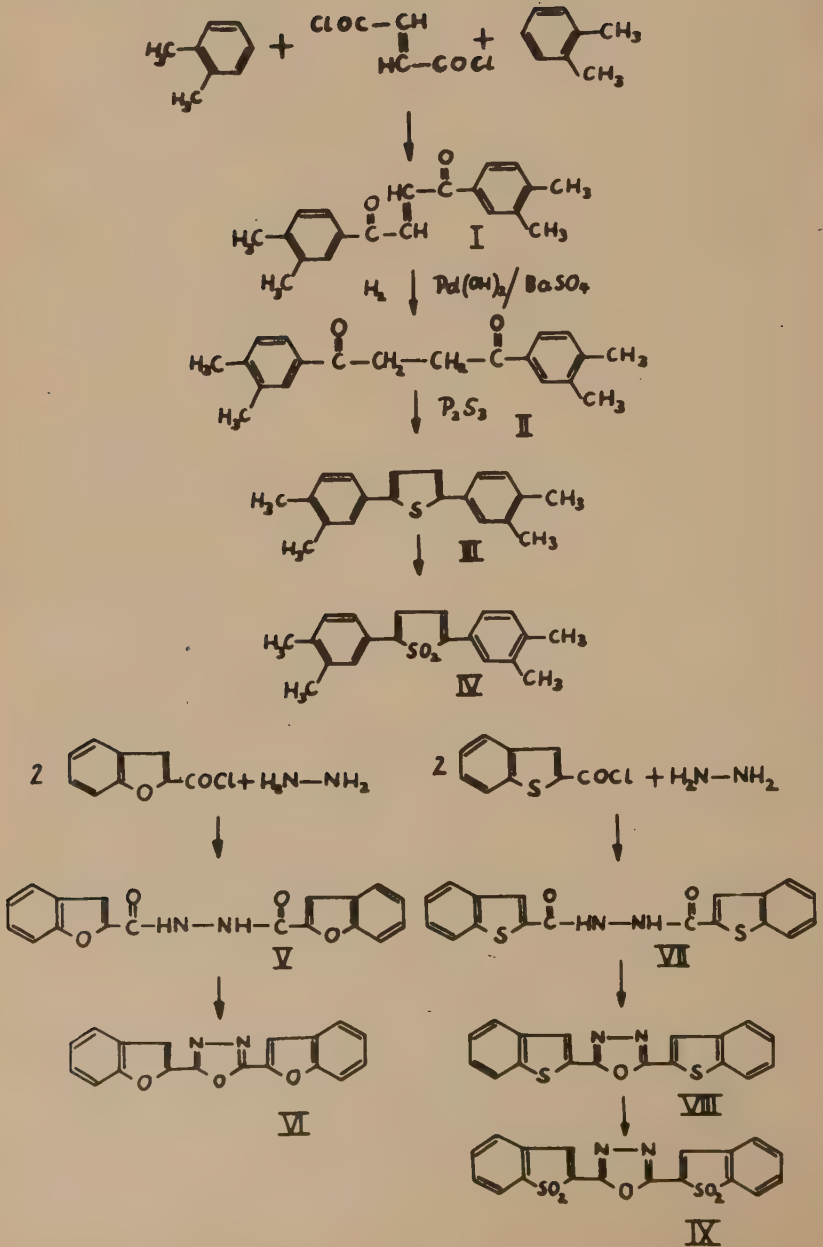
Die Benzo[b]furanverbindung VI liefert die ausgezeichnete Fluoreszenzausbeute 111 bei einem etwas kurzwelligen Fluoreszenzhauptmaximum bei 389 m μ . Die analoge Benzo[b]thiophenverbindung VIII fluoresziert schlechter, Fluoreszenzausbeute 66, aber langwelliger bei 394 m μ . Diese Unterschiede werden in der Regel zwischen analogen Benzo[b]furan- und Benzo[b]thiophenverbindungen beobachtet ¹⁾.

Bei einer noch versuchten Darstellung von 3,6-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-1,2-diazin gelang zwar aus Acetanilid und Fumarylchlorid die Herstellung von 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4), nicht aber dessen abschließende Kondensation mit Hydrazin. Die Ursache hierfür liegt nach N. C a m p b e l l ¹¹⁾ sicher darin, daß diese trans-Verbindung mit Hydrazin nicht unter Ringschluß kondensiert. Vermutlich wäre die Verbindung aus dem Hydrierungsprodukt 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-butan-dion-(1,4) durch Kondensa-

9) F.N. H a y e s, D.G. O t t, V.N. K e r r und B.S. R o g e r s, Nucleonics 13, 38 (1955).

10) CIBA A.G., Basel, Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1094 754.

Formelbild I



tion mit Hydrazin, sowie anschließende Dehydrierung des Kondensationsproduktes an der Luft, darzustellen gewesen.

B. Substituierte 2-Aryl-benzoxazole, -benzimidazole und -indene.

Um den Einfluß von Substituenten in der 2'-Stellung des Phenylringes im 2-Phenyl-benzoxazol und 2-Phenyl-benzimidazol kennenzulernen, konnte das bekannte 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzimidazol herangezogen werden, welches aus o-Nitroanilin und 2-Methoxybenzoesäurechlorid hergestellt wird. Das analoge 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzoxazol war in der umfangreichen Literatur über Benzoxazolverbindungen nicht aufzufinden. Bei einer versuchten Kondensation von 2-Methoxybenzoesäure mit o-Aminophenol in Polyphosphorsäure trat Decarboxylierung der Säure ein. Die Verbindung konnte jedoch auf zwei anderen Wegen erhalten werden. Auf dem ersten Wege wurde die Schiff'sche Base aus 2-Methoxy-benzaldehyd und o-Aminophenol mit Bleitetraacetat zu X oxydiert ¹²⁾, auf dem zweiten Weg wurde o-Nitrophenol mit 2-Methoxybenzoesäure verestert und der Ester mit SnCl_2 zu X reduziert. Die Verbindung kristallisiert aus Methanol/Wasser mit einem Mol Kristallwasser, das hartnäckig festgehalten wird.

Wider Erwarten konnte jedoch durch Kondensation von o-Aminophenol und 2-Methylsulfon-benzoesäure in Polyphosphorsäure das Ringschlußprodukt XI neben einem in Hauptmenge ausfallenden, mutmaßlich nicht ringgeschlossenen Reaktionsprodukt erhalten werden.

11) N. C a m p b e l l und N.M. K h a n n a,
J.chem.Soc. (London) 1949, 33.

12) F.F. S t e p h e n s und J.D. B o w e r,
J.chem.Soc. (London) 1949, 2971.

Das 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzimidazol hat sein Hauptabsorptionsmaximum bei 313 m μ und eine Fluoreszenzausbeute von 98, mit dem Hauptfluoreszenzmaximum bei 352 m μ . Das 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzoxazol hat sein Hauptabsorptionsmaximum bei 318 m μ , ebenso wie das 2-(2'-Hydroxy-phenyl)benzoxazol ¹³⁾ und eine Fluoreszenzausbeute von 91 bei einem Fluoreszenzhauptmaximum von 357 m μ . Umgekehrt liegen UV-Absorption und Fluoreszenz beim unsubstituierten 2-Phenyl-benzoxazol ($\lambda_{\text{max Abs}} = 298 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\text{max Fl}} = 339 \text{ m}\mu$; Fluoreszenzausbeute 97) etwas kurzwelliger als beim 2-Phenyl-benzimidazol ($\lambda_{\text{max Abs}} = 303 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\text{max Fl}} = 342 \text{ m}\mu$; Fluoreszenzausbeute 99). Im 2-(2-Naphthyl)-benzimidazol (XII) ist das Hauptabsorptionsmaximum erwartungsgemäß ins Langwellige verschoben. Die rel. Fluoreszenzausbeute beträgt 96.

Das flache Absorptionsmaximum von XI liegt um 290 m μ ; die relative Fluoreszenzausbeute beträgt 71 bei einem Fluoreszenzmaximum von 377 m μ . Die Sulfomethylgruppe verschiebt also das Fluoreszenzmaximum stärker nach längeren Wellen als die Methoxygruppe.

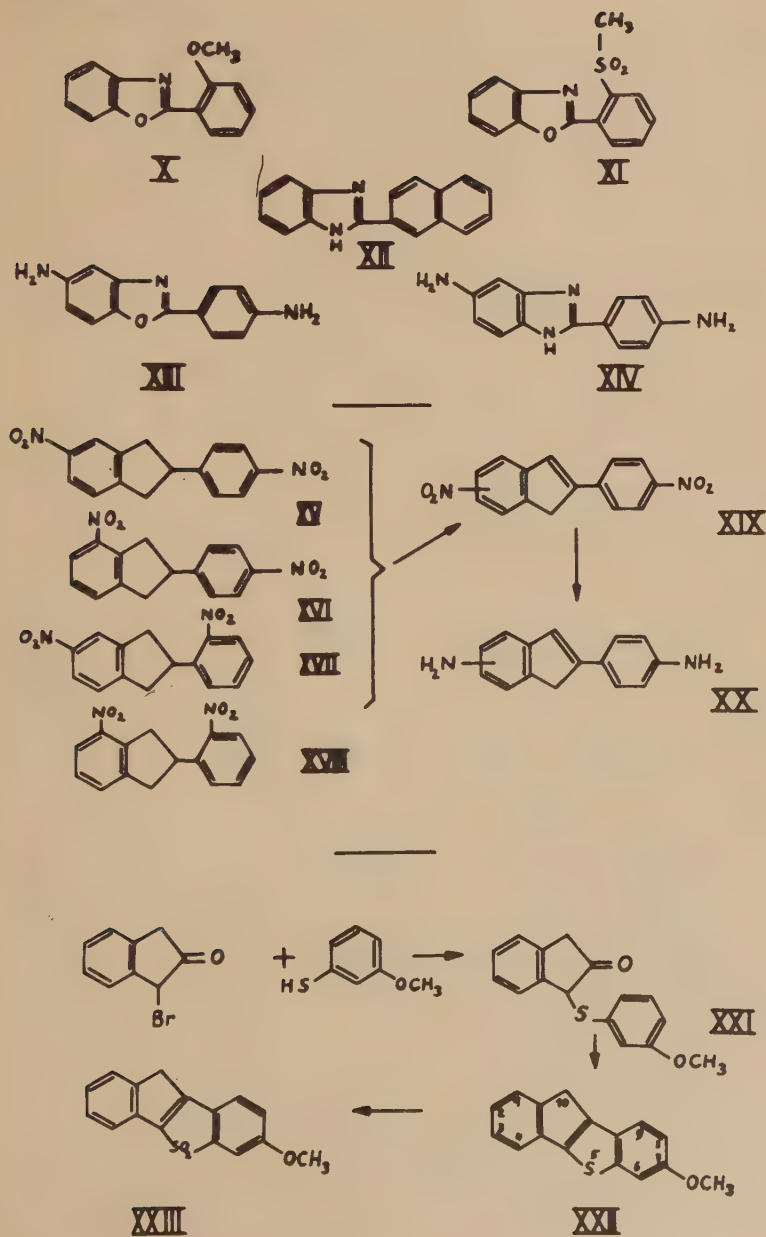
Um den Einfluß von 2-Aminogruppen in 4'-5-Stellung kennenzulernen, konnten das bekannte 2-(4'-Amino-phenyl)-5-amino-benzoxazol ¹⁴⁾ (XIII) und das ebenfalls bekannte 2-(4'-Amino-phenyl)-5(6)-amino-benzimidazol ¹⁵⁾ XIV herangezogen werden. XIII bzw. XIV zeigen das Hauptabsorptionsmaximum bei 345 bzw. 339 m μ ; die relative Fluoreszenzausbeute beträgt 100 bzw. 57 bei einer Lage des Fluoreszenz-

13) R. P a s s e r i n i, J.chem.Soc. (London) 1954,2256.

14) O. K y m, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 1431 (1899);

Herrn stud.pharm. W. B l e i l e danke ich für die Darstellung des Literaturpräparates).

Formelbild II



maximums bei 417 bzw. 422 m μ . Der auffallende Unterschied in den relativen Fluoreszenzausbeuten kann damit erklärt werden, daß das 5-Amino-benzimidazol auch als 6-Amino-benzimidazol aufgefaßt werden muß ¹⁶⁾ und damit die längste Konjugation zwischen den beiden Aminogruppen besteht. Auch beim 6- bzw. 5-Amino-2-(4'-aminophenyl)-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid erweist sich die Verbindung mit längster Konjugation zwischen beiden Aminogruppen als besser fluoreszierend ¹⁾.

Deshalb war die Darstellung von 2-(4'-Amino-phenyl)-6-amino-inden wünschenswert. Dazu wurde 2-Phenyl-2,3 H-inden ¹⁷⁾ in Acetanhydrid nitriert. Dünnschichtchromatographie des Nitrierungsproduktes (Laufmittel : Benzol/Cyclohexan 8+2) zeigte das Vorhandensein von drei Verbindungen, deren Trennung an Al₂O₃-Säulen nicht gelang. Aus der Elementaranalyse ging hervor, daß es sich um isomere Dinitroverbindungen handelte. Von den vier möglichen isomeren Dinitroverbindungen XV ; XVI ; XVII und XVIII ist XV wohl der Hauptanteil zuzuordnen ¹⁸⁾, während XVIII wenig wahrscheinlich ist. Dehydrierung des Isomerengemisches mit N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff ¹⁹⁾ lieferte neben einem schmierigen Anteil eine nach Schmelzpunkt und Dünnschichtchromatographie einheitliche Verbindung,

- 15) O. K y m, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 2180 (1899):

XIV wurde von Herrn stud.pharm. P. S ö l l a erhalten, indem man das nach O. K y m bei der Reduktion anfallende Hexachlorostannat in wäßrig-alkoholischer Lösung mit H₂S entzinnte, wie bei XXV beschrieben, und aus dem dabei entstandenen, gelösten Hydrochlorid mit Ammoniak die Base fällte.

- 16) Chem.Reviews 48, 400 (1951).

- 17) P.A. P l a t t n e r, R. S a n d r i n und J.

W y s s, Helv.chim.Acta 29, 1606 (1946).

- 18) J. L i n d n e r und J. B r u h i n, Ber.dtsch.chem. Ges. 60, 435 (1927).

die mit Sn Cl_2 zum Diamin XX reduziert wurde; dessen Absorptionsmaximum lag bei $345 \text{ m}\mu$, die relative Fluoreszenzausbeute betrug 75, bei einem Fluoreszenzmaximum bei $412 \text{ m}\mu$. Im Vergleich zu XIII und XIV ist ohne acetylierte Verbindung nicht zu entscheiden, ob es sich um das 5- oder 6-Amino-(4'-amino-phenyl)-inden handelt.

C. Darstellung von 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothieryl]-5,5-dioxid.

An zwei Verbindungstypen war festgestellt worden, daß eine Verknüpfung im 2-Phenyl-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid zwischen der 3 und 2'-Stellung durch -NH-, bzw. -NR- und -SO₂- als Brückenglieder das Fluoreszenzvermögen entgegen herrschender Lehrmeinung vermindert ¹⁾, wobei das Absorptions- und Fluoreszenzmaximum durch Ringbildung immer nach längeren Wellen verschoben wird. Diese sehr bemerkenswerte Feststellung ließ sich bei XXIII erneut bestätigen. Es darf daraus geschlossen werden, daß ein bereits maximal fluoreszierendes Molekül durch Ringbildung in seinem Fluoreszenzvermögen mit hoher Wahrscheinlichkeit beeinträchtigt wird, während von Haus aus schlecht fluoreszierende Verbindungen, wie Stilben oder Diphenyl, durch Ringverknüpfung in besser fluoreszierende Verbindungen umgewandelt werden.

Dargestellt wurde XXII, indem das besonders leicht zum Ringschluß befähigte 3-Methoxy-thiophenol mit dem außerordentlich alkaliempfindlichen ²⁰⁾ und unbeständigen ²¹⁾

19) L. H o r n e r und E.H. W i n k e l m a n n,
Angew.Chem. 71, 349 (1959).

20) W. T r e i b s und W. S c h r o t h, Liebigs Ann.
Chem. 639, 204 (1961).

21) H. F r ö h l i c h, Dissertation Erlangen 1960.

1-Brom-indanon-(2) in alkoholischer Natriummethylatlösung veräthert und das schmierige Reaktionsprodukt in Polyphosphorsäure erwärmt wurde. Durch Chromatographie und nachfolgende Kugelrohrdestillation wurde XXII erhalten, (rel. Fluoreszenzausbeute 7) und mit H_2O_2 in Eisessig zum mittelmäßig fluoreszierenden Sulfon XXIII, mit einer rel. Fluoreszenzausbeute von 46 ¹⁾, oxydiert.

Wegen der Alkaliempfindlichkeit von 1-Brom-indanon-(2) gelang es nicht, dieses mit Resorcinmonomethyläther zu veräthern.

D. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen, die in 2-Stellung direkt verknüpft sind, oder welche über Diphenyl- oder Äthylenbrücken verknüpft sind.

a) Direkt verknüpfte Verbindungen

Das bekannte 2,2'-Dibenzimidazolyl ²²⁾ unterscheidet sich vom 2-Phenyl-benzimidazol dadurch, daß der Benzimidazolyl-Rest an die Stelle des Phenyl-Substituenten tritt. Die schwer lösliche und beim Erhitzen bis 400° sich nicht verändernde Verbindung XXV besitzt ein Hauptabsorptionsmaximum bei 325 m μ und eine rel. Fluoreszenzausbeute von 104 bei einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 364 m μ . Das ebenfalls in der Literatur erwähnte 2,2'-Di-benzoxazolyl ²³⁾ wurde wegen der mutmaßlich großen Ähnlichkeit mit XXV nicht untersucht.

Zur Steigerung der Löslichkeit von XXV bestand die Möglichkeit, einen Benzimidazolylring durch den Benzo[b]furanring zu ersetzen; eine Verschiebung der Fluoreszenz zu

22) H. H ü b n e r, Liebigs Ann.Chem. 209, 370 (1881).

23) D.R.P. 650 050 ref.: C. 1937, Bd. IIc 4493.

längeren Wellen versprach die Einführung eines Benzo[b]thiophen-1,1-dioxidringes. Beides schien auch bei 2,2'-Dibenzoxazolyl möglich.

Aus Benzo[b]furancarbonsäure-(2) ²⁴⁾ mit o-Nitroanilin wurde XXVII dargestellt, mit einer relativen Fluoreszenzausbeute von 102 bei einem Hauptfluoreszenzmaximum bei 368 m μ ; und mit o-Aminophenol in bekannter Weise ⁵⁾ XXVIII mit einer rel. Fluoreszenzausbeute von 111, bei einem Hauptfluoreszenzmaximum bei 366 m μ .

Das aus Benzo[b]thiophen-carbonsäurechlorid-(2) und o-Aminophenol hergestellte XXIX, rel. Fluoreszenzausbeute 31, Hauptfluoreszenzmaximum bei 375 m μ , ließ sich mit Peressigsäure zum ausgezeichnet und erwünscht langwellig fluoreszierenden Sulfon XXX oxydieren, mit einer rel. Fluoreszenzausbeute von 93 beim Fluoreszenzmaximum bei 459 m μ . Dagegen gelang die Oxydation des aus Benzo[b]thiophen-carbonsäure-(2) ²⁵⁾ und o-Phenylendiamin in Polyphosphorsäure dargestellten Benzimidazols XXXI nicht.

Bei Umsetzung des Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäure-methylesters ²⁶⁾ mit o-Phenylendiamin in Polyphosphorsäure konnte wegen der Empfindlichkeit des Sulfons kein Benzimidazol gefaßt werden. Die freie Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäure konnte weder durch Oxydation der Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure ²⁶⁾ noch durch Verseifen ihres, zum Sulfon oxydierten Methylesters erhalten werden. Bei der alkal. Hydrolyse fiel ein offensichtliches Ringspaltungsprodukt an, dessen Methylierung bisher keine einwandfrei kristallisierende Verbindung ergab.

24) M.W. F a r r a r und R. L e v i n e, J.Amer.chem. Soc. 72, 4433 (1950).

25) D.A. S h i r l e y und M.D. C a m e r o n, J.Amer. chem.Soc. 72, 2788 (1950). (An Stelle von n-Butyllithium wurde in den eigenen Versuchen Phenyllithium benützt).

26) G. V o l z, Privatmitteilung.

B) Über Diphenylbrücken verknüpfte Verbindungen

Eine angestrebte Verlagerung des Fluoreszenzmaximums nach langen Wellen im 2-Phenyl-benzoxazol durfte auch durch Verdoppelung des Moleküls zur Verbindung XXXIV erreicht werden. Die aus 4,4'-Diphenyl-dicarbonssäure²⁷⁾ und o-Aminophenol in Polyphosphorsäure dargestellte Verbindung XXXIV besitzt eine relative Fluoreszenzausbeute von 110 bei einem Hauptmaximum der Fluoreszenz bei 400 m μ .

Langwelliger, mit dem Fluoreszenzmaximum bei 437 m μ und einer rel. Fluoreszenzausbeute von 111, fluoreszierte das "verdoppelte" 2-Phenyl-indol XXXII, das durch Ringschluß aus 4,4'-Diacetyl-diphenyl-di-phenylhydrazon mit ZnCl₂²⁸⁾ dargestellt wurde.

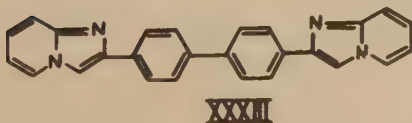
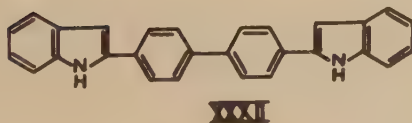
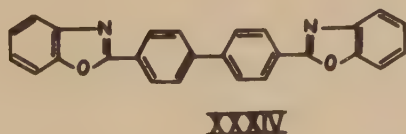
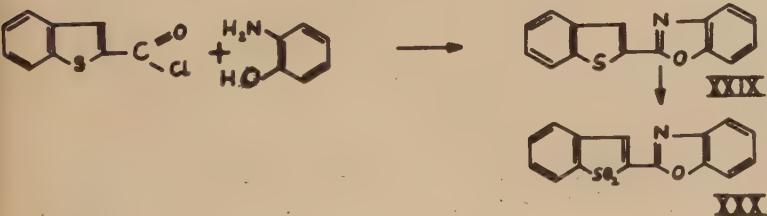
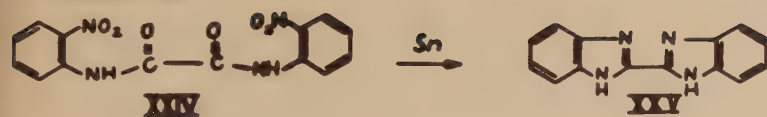
Ähnlich gut fluoresziert die nach demselben Prinzip gebaute Verbindung XXXIII, die aus 2-Aminopyridin und 4,4'-Dibromacetyl-diphenyl in bekannter Weise²⁹⁾ leicht darstellbar ist. Die rel. Fluoreszenzausbeute beträgt etwa 100 bei einem Hauptfluoreszenzmaximum bei 403 m μ . Von der Fluoreszenzausbeute her gesehen hat sich das Verdoppelungsprinzip bei den Verbindungen XXXII, XXXIII und XXXIV ausnahmslos bewährt, jedoch sind diese großen Moleküle recht schwer löslich.

27) T.W. C a m p b e l l, J.Amer.chem.Soc. 82, 3126(1960).
(Die für p-Terphenyl beschriebene Methode wurde für Diphenyl benutzt).

28) E. F i s c h e r, Liebigs Ann.Chem. 236, 126 (1886).

29) A.E. T s c h i t s c h i b a b i n, Ber.dtsch.chem. Ges. 59, 2051 (1926).

Formelbild III



γ) Über Äthylenbrücken trans-verknüpfte Verbindungen

Aus der Literatur sind 1,2-Bis-[benzimidazolyl-(2')] -äthylen ⁴⁾⁺⁾ und 1,2-Bis-[benzoxazolyl-(2')] -äthylen ^{30,31)} als ausgezeichnet fluoreszierende, aber recht schwer lösliche Verbindungen bekannt. Eine bessere Löslichkeit dürfte für das 1,2-Bis-[indenyl-(2')] -äthylen (XXXVII) und vor allem für das 1,2-Bis-[benzo[b]furanyl-(2')] -äthylen (XXXIX) erwartet werden.

Die bereits einheitliche trans-Verbindung XXXVII wurde durch Wasserabspaltung aus der vorwiegend in cis-Form vorliegenden Verbindung XXXVI mit POCl_3 in Pyridin ³²⁾ dargestellt. Diese entstand bei der katalytischen Hydrierung des Diols XXXV mit Lindlar Katalysator ³³⁾; XXV entstand aus Acetylendimagnesiumbromid mit Indanon-(2) in 43 % Ausbeute. Eine Wasserabspaltung aus dem Diol XXV, zu der besonders am Licht unbeständigen, gut fluoreszierenden Acetylenverbindung (Tabelle 2) XXXVIII, welche nicht völlig rein erhalten werden konnte, gelang nur mit POCl_3 in Pyridin in befriedigender Weise ³²⁾.

Der ausgezeichnet fluoreszierenden Äthylenverbindung XXXVII kommt eine relative Fluoreszenzausbeute von 96 bei einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 427 m μ zu. Als wesentlich leichter löslich stellte sich das 1,2-Bis-[benzo[b]

+) Zur befriedigenden Kristallisation wurde die Suspension von ca. 4 g der Verbindung in 20 ml siedendem Eisessig langsam mit so viel Ameisensäure versetzt, daß eben eine klare Lösung entstand. Beim Abkühlen schieden sich derbe, gelbgrüne Kristalle ab, die an der Luft leicht verwitterten.

30) CIBA A.G., Basel, Deutsches Patentamt, Auslegeschrift 1051 855.

31) E. N y i l a s und J. R. P i n t e r, J. Amer. chem. Soc. 82, 609 (1960).

furanyl-(2'))-äthylen XXXIX heraus, welches mit der Wittig-Synthese ³⁸⁾ erhalten wurde, wozu der erforderliche Benzo[b]furanaldehyd-(2) aus 2-Hydroxy-methyl-benzo[b]furan ³⁹⁾ durch MnO₂-Oxydation ⁴⁰⁾ in 70 % Ausbeute bereitet wurde. Die Fluoreszenzausbeute betrug 102 bei einem Hauptmaximum der Fluoreszenz bei 410 m μ .

Erwartungsgemäß deutlich langwelliger fluoresziert das noch besser lösliche 1,2-Bis-[6'-methoxy-benzo[b]furanyl-(2'))-äthylen (XLVI), mit einer Fluoreszenzausbeute von 102, bei einem Hauptmaximum der Fluoreszenz bei 435 m μ . Bei der Wittig-Synthese fiel ein cis-trans-Isomerengemisch an, bei welchem mit Jod in siedendem Benzol ⁴¹⁾ das Gleichgewicht eingestellt wurde, aus dem die weniger leicht lösliche trans-Verbindung durch Kristallisation abgetrennt wurde. Das benötigte 2-Chlormethyl-6-methoxy-benzo[b]furan mußte wegen seiner Empfindlichkeit aus dem Alkohol mit SOCl₂ in Pyridin ⁴²⁾ dargestellt und das Rohprodukt sofort weiter verarbeitet werden. Die außerordentlich hohe Extinktion von XXXIX (log ϵ = 4,91) und von XLV (log ϵ = 4,86) mit einem außergewöhnlich steilen Abfall der Extinktion im langwelligen Gebiet verdient hervorgehoben zu werden.

32) W. B e n c z e, J. E i s e n b e i s s und

H. S c h m i d, Helv.chim.Acta 39, 942 (1956).

33) H. L i n d l a r, Helv.chim.Acta 35, 446 (1957).

(Der Fa. F.Hoffmann-La Roche wird für eine Probe des Katalysators gedankt).

38) U. S c h ö l l k o p f, Angew.Chem. 71, 260 (1959).

39) R. G a e r t n e r, J.Amer.chem.Soc. 73, 4400 ff.(195

40) J. A t t e n b u r r o w, A.F.B. C a m e r o n,
J.H. C h a p m a n, R.M. E v a n s, B.A. H e r n s,
A.B.A. J a n s e n und T. W a l k e r,
J.chem.Soc. (London) 1952, 1094-1111.

41) G. D r e f a h l und G. P l ö t n e r,
Chem.Ber. 94, 907 (1961).

In der unsymmetrischen Verbindung XLV fallen sowohl die Fluoreszenzausbeute auf den Wert 73, als auch die Extinktion auf $\log \epsilon = 4,49$ merklich ab. Von den noch ausgeprägter unsymmetrischen Äthylenverbindungen zeigte nur XL eine sehr gute Fluoreszenz (Fluoreszenzausbeute 92 mit einem Fluoreszenzhauptmaximum bei 386 m μ), während die Verbindungen XLI, XLII, XLIII und XLIV relative Fluoreszenzausbeuten unter 20 (Tabellen 2 + 3) bei unverminderter Extinktion besitzen. Die Wahrscheinlichkeit einer guten Fluoreszenzausbeute ist demnach bei symmetrischen Äthylenverbindungen wesentlich höher als bei unsymmetrischen.

E. UV-Absorptionsspektren und Tabellen.

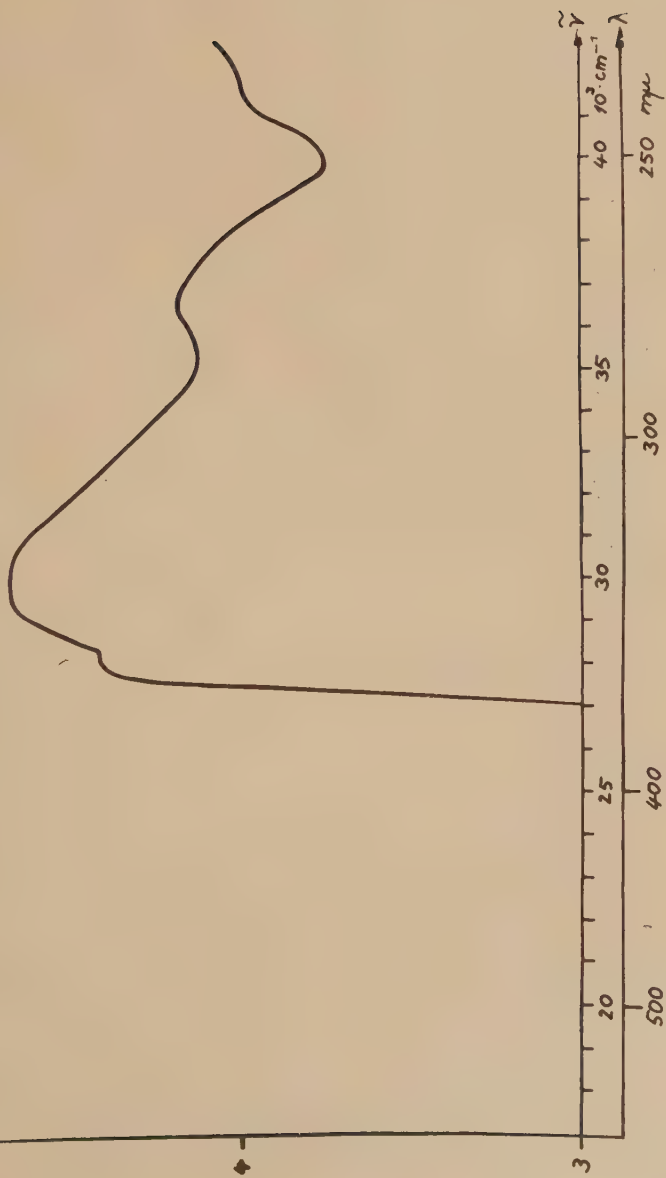
Die UV-Absorptionsspektren gut fluoreszierender Verbindungen zeigen im allgemeinen einen steilen Abfall der Extinktion im langwelligen Bereich. Ausnahmen bilden die Spektren der Benzo[b]thiophen-1,1-dioxide, die sich von den Spektren der entsprechenden Benzo[b]thiophene durch einen noch flacheren Abfall zu längeren Wellen, noch niedrigere Extinktionswerte und meist völlig fehlende Feinstrukturen unterscheiden.

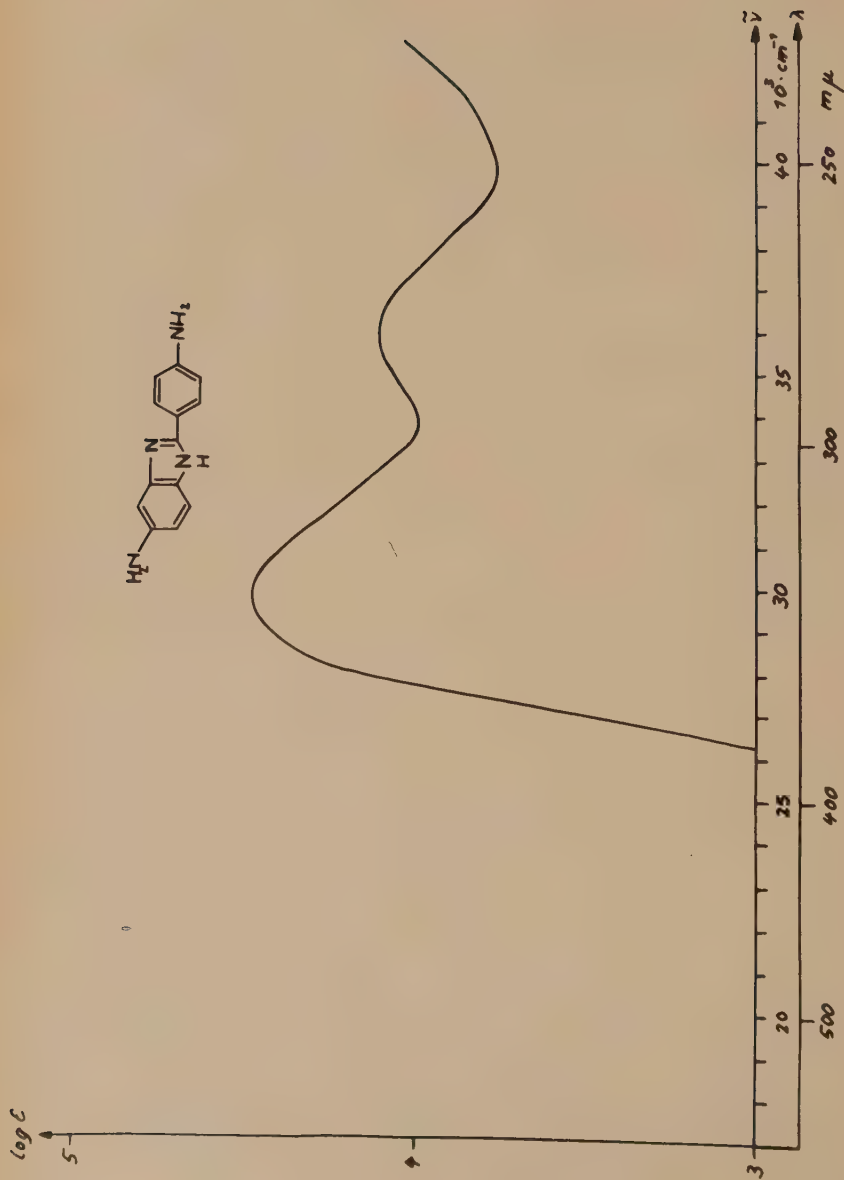
Die Absorptionskurven der symmetrisch substituierten Äthylene zeigen im Wesentlichen den gleichen Verlauf. Sie besitzen drei Maxima, deren Kurzwelligstes auch nur als Schulter angedeutet sein kann. Neben dem extrem steilen Abfall der Extinktion im langwelligen Bereich sind vor allem die hohen Extinktionswerte nahe $\log \epsilon = 5,0$ bemerkenswert.

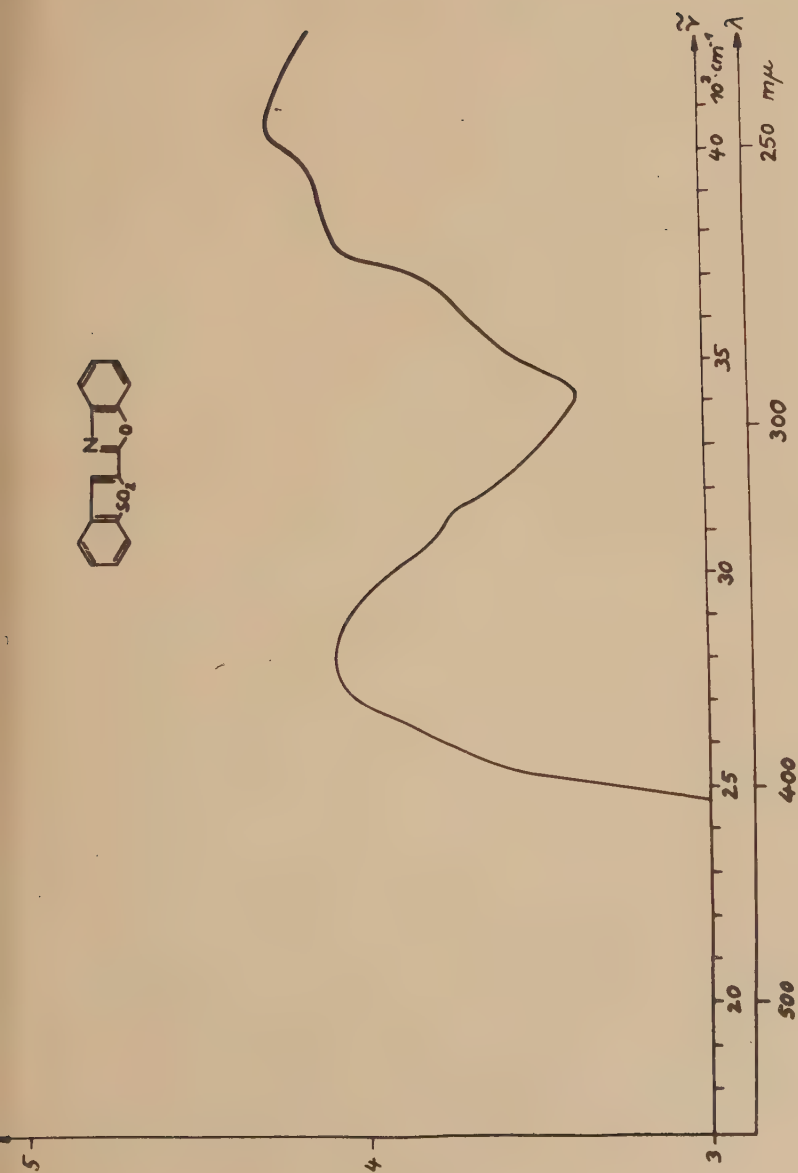
Die Maxima und Minima der Absorptionsspektren, die dazugehörigen $\log \epsilon$ -Werte und das zur jeweiligen Messung verwendete Lösungsmittel sind im Versuchsteil angegeben.

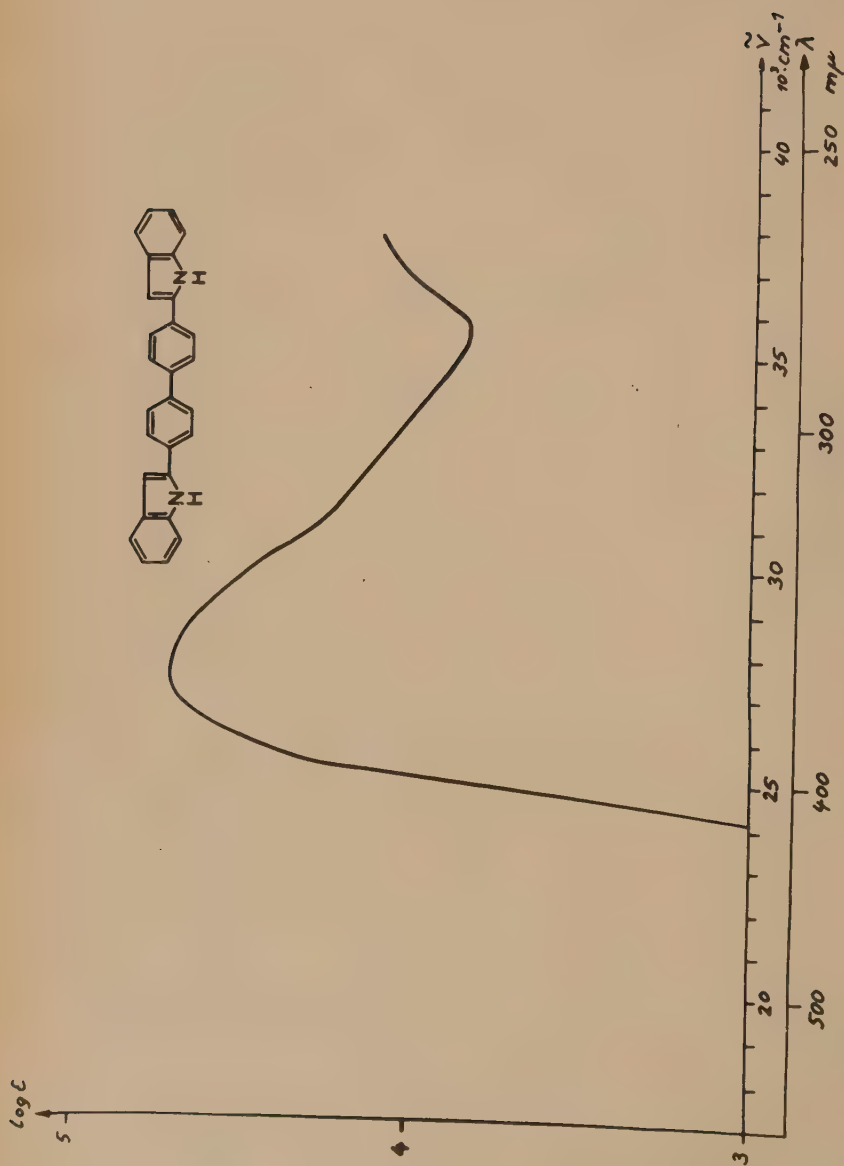
In den folgenden Tabellen sind die Maxima von Absorption und Fluoreszenz sowie die relativen Fluoreszenzausbeuten derjenigen Verbindungen aufgeführt, die noch nicht in der Dissertation von Herrn P. N i c k e l angegeben sind; d gibt die Eindringtiefe in mm an, nach der 90 % des anregenden Lichts absorbiert sind.

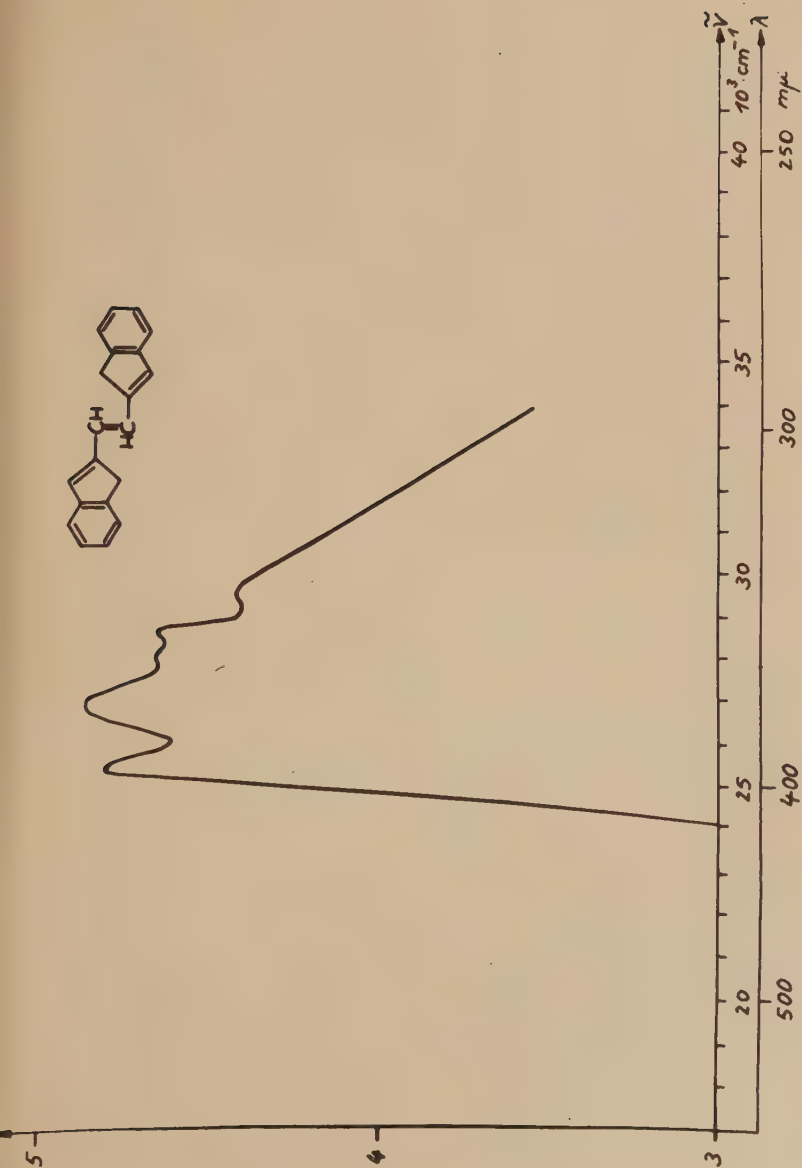
Frl. Dr. G. V o l z danke ich für die Aufnahme der Ultrarotspektren ebenso herzlich wie Herrn Dr. P. N i c k e l für die Fluoreszenzmessungen.











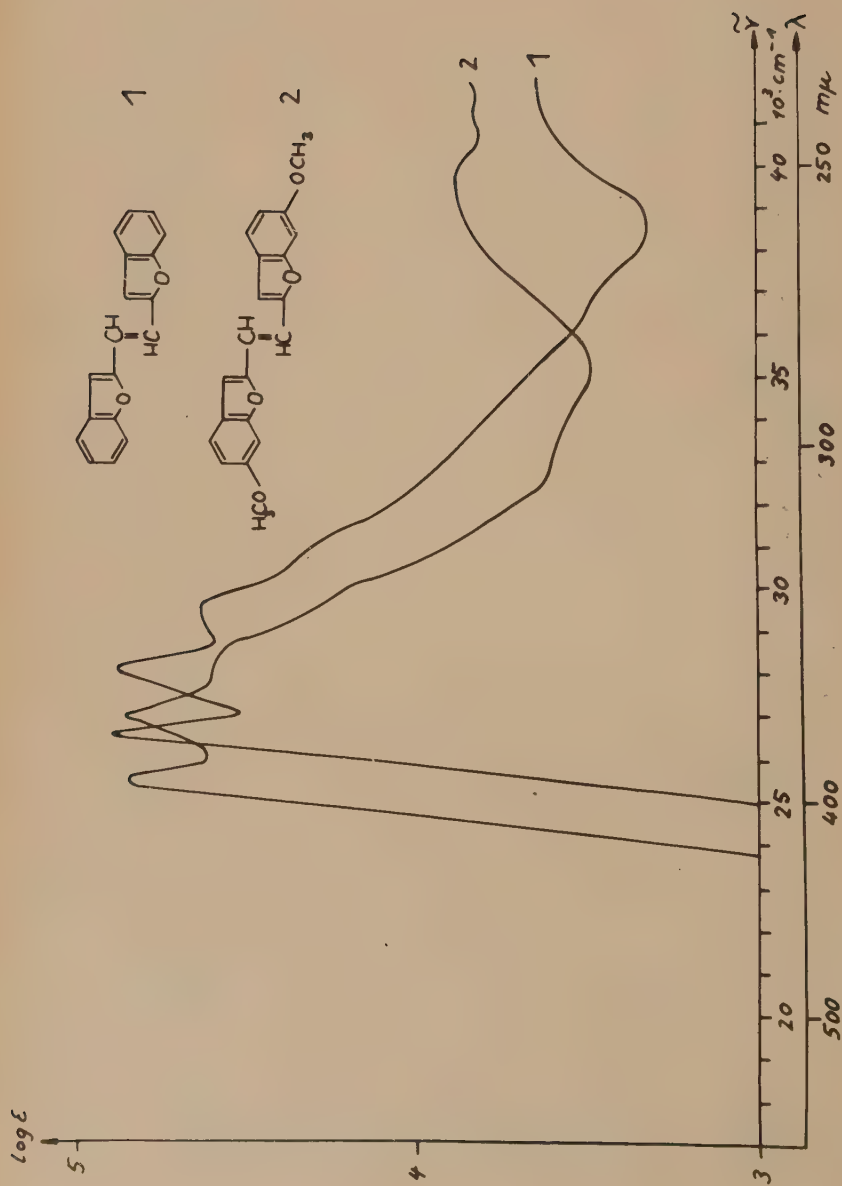


Tabelle I

Fluoreszenz

Absorption

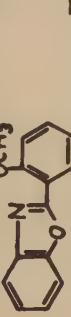
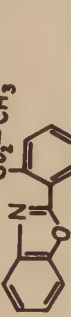
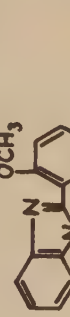
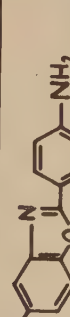
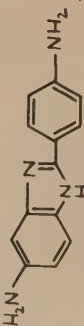
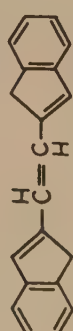
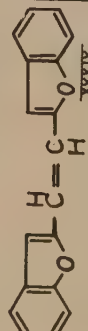
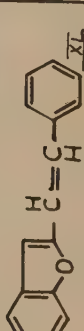
Verbindung	Absorption		Fluoreszenz		λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Irel	Frel
	λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$								
	28,00	357	4,41	32,5	27,0	370	62	111				
	30,0	333	4,68		25,7	389	118					
	27,7	361	4,34		26,5	377	57	66				
	29,2	342	4,66	29,0	25,4	394	71					
	30,0	333	4,62		24,0	417	36					
	32,0	313	4,32		29,6	338	59	98				
	34,0	294	4,19	21,3	28,4	332	111					
	34,5	290			27,0	370	87					
	31,5	318	4,21		29,2	342	56	91				
	34,0	294	4,19	15,5	28,0	357	97					
	29,0	345	4,55		26,8	373	76					
	32,5	308	4,28	19,4	24,0	417	52	57				

Tabelle II

Absorption Fluoreszenz

Verbindung	$E_{\max}$		$\log \epsilon$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$		d	$\tilde{\nu}$		$F_{\max}^I$		F_{rel}
	10^3 cm^{-1}	$m\mu$		10^3 cm^{-1}	$m\mu$		10^3 cm^{-1}	$m\mu$			
 XIV	29,5 36,0	339 277	4,55 4,10	16,5	0,60	23,7	422	89	100		
 XX	29	345	4,35	16,0	0,62	24,3	412	79	75		
 XXXVIII	23,7 25,0 27,0 28,3	422 400 370 353	3,67 3,74 4,49 4,56	21,0	0,47	26,1 24,8 22,8 21,5	383 403 439 465	48 58 70 64	98		
 XXXVII	25,4 26,9	394 372	4,80 4,87	8,0	1,24	23,4 22,2(s)	427 450	129 89	96		
 XXXIX	26,5 28,0 29,5	377 357 339	4,91 4,89 4,64	11,7	0,85	24,2 23,2	410 431	152 103	102		
 XL	28,5 30,0 31,0	351 333 323	4,40 4,60 4,54	29,5	0,34	27,2 25,9 24,6	368 386 407	54 103 75	92		

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Elementaranalysen wurden bei A. B e r n h a r d t, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. Zu ihrer Berechnung wurde die Atomgewichtstabelle 1953 mit dem Wert für C = 12,011 benutzt.

Die unkorrigierten Schmelzpunkte bis 100° wurden im Thiele-Apparat mit Schwefelsäurefüllung ermittelt, bis 300° im Kupferblock nach Lindström und über 300° in einem Aluminiumblock mit einer Bohrung für ein Quecksilberthermometer des Meßbereiches 0-630°.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in den ZEISS-Spektralphotometern M4Q und PMQ II bestimmt.

Bei der Säulenchromatographie wurde, wenn nichts anderes vermerkt, Aluminiumoxid nach Brockmann (E.Merck A.G.) verwandt. Bei der Dünnschichtchromatographie benützte man Kieselgel - G nach Stahl (E.Merck A.G.).

A 1) 2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-
dioxid (IV).

1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-buten-(2)-dion-
(1,4) (I) ^{x)}

450 ml o-Xylol wurden mit 87,5 g (0,65 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Rühren auf 60° erwärmt. Dann tropfte man 38,5 g (0,25 Mol) Fumarylchlorid so schnell zu, wie es die heftige HCl-Entwicklung erlaubte (ca. 20 Min.). Nach Beendigung der Säurechloridzugabe wurde noch 15 Min. zum Sieden erwärmt und anschließend auf 1 kg Eis, dem 20 ml konz. Salzsäure zugefügt wurden, gegossen. Die abgetrennte Xylolschicht wusch man, nach Versetzen mit der gleichen Menge Benzol, 4 mal mit viel lauwarmen Wasser und engte nach dem Trocknen über Calciumchlorid auf etwa 100 ml ein. Beim Versetzen mit der gleichen Menge Äthanol fielen 38 g (52 % d.Th.) hellgelber Kristalle vom Schmp. 141-143° aus.

Eine Analysenprobe wurde 4 mal aus Eisessig (ca. 10 ml/g) umkristallisiert, dabei stieg der Schmp. auf 146,5-147,5°.

4,436 mg Substanz: 13,28 mg CO₂ ; 2,68 mg H₂O.

C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292,38)	Ber.:	C = 82,10 %	H = 6,84 %
	Gef.:	C = 81,70 %	H = 6,76 %

x) In Anlehnung an die Herstellung von trans-Dibenzoyläthylen ⁸⁾.

1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-butan-dion-(1,4) (II)

5 g (0,017 Mol) 1,4-Di-(3,4-dimethyl-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4) (I) wurden in 250 ml Aceton unter Erwärmen auf 30° gelöst, die Lösung in eine Schüttelente überführt und nach Zugabe von 0,5 g Pd(OH)₂/BaSO₄ (Kuhn-Katalysator) bei 35° hydriert. Nach einer halben Stunde war die theoretische H₂-Menge aufgenommen. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, das Aceton weitgehend abgesaugt und der Rückstand mit 50 ml Äthanol versetzt. Nach 24 Stdn. waren 3,7 g (74 % d.Th.) einer farblosen Substanz vom Schmp. 148-153° ausgefallen. Kristallisation aus Eisessig erhöhte den Schmp. auf 150-153°. Eine Analysenprobe wurde noch je 2 mal abwechselnd aus Butanol und Eisessig umkristallisiert. Weiße Kristalle Schmp. 156,5-157,5°.

4,555 mg Substanz: 13,62 mg CO₂ ; 3,00 mg H₂O.

C ₂₀ H ₂₂ O ₂ (294,39)	Ber.: C = 81,58 %	H = 7,54 %
	Gef.: C = 81,60 %	H = 7,37 %

Das Dioxim, hergestellt ^{x)} in Äthanol (96 %) und Pyridin mit H₂N(OH)·HCl durch halbstündiges Kochen, schmolz bei 221-223°.

5,82 mg Substanz: 0,438 ml N₂ (27°/761 Torr)

C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324,19)	Ber.: N = 8,64 %
	Gef.: N = 8,49 %

x) H o u b e n - W e y l, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S.446, 4.Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen (III) x)

10 g (0,034 Mol) 1,4-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-butandion-(1,4) (II) wurden in einer Reibschale mit 16 g Phosphortrisulfid gut verrieben, in einen trockenen Erlenmeyerkolben überführt und, bedeckt mit einem Trichter, im Ölbad langsam erwärmt. Bei 190-200° Badtemperatur setzte eine heftige Reaktion ein, wobei die Schmelze aufschäumte. Nach Abklingen wurde weiter bis auf 235° erwärmt und 30 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten der Schmelze wurde der Kolben zertrümmert, der erstarrte Inhalt zerrieben und in Anteilen in 100 ml 50 prozentige NaOH eingetragen. Die erhaltene Lösung extrahierte man dreimal mit je 100 ml siedendem Benzol. Die vereinigten Benzolphasen wurden mehrere Male mit lauwarmen Wasser gewaschen und dann im Vakuum der größte Teil des Lösungsmittels abgezogen. Den Rückstand versetzte man mit dem gleichen Volumen Äthanol. Dabei fielen 6,5 g (ca. 65 % d.Th.) einer braunen Substanz. Sie wurde in Cyclohexan gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert.

Nach 4-maliger Kristallisation aus Eisessig wurden hellgelbe Kristalle vom Schmp. 148,5-149,5° erhalten.

UV-Absorption in Toluol: λ_{max} 328 m μ ; ($\log \epsilon = 4,43$);
 λ_{min} 285 m μ ; ($\log \epsilon = 3,95$).

4,229 mg Substanz: 12,71 mg CO_2 ; 2,59 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}$ (292,44)	Ber.: C = 82,13 %	H = 6,90 %
	Gef.: C = 82,03 %	H = 6,85 %

x) In Anlehnung an die für 2,5-Diphenyl-thiophen beschriebene Methode ⁶⁾.

2,5-Di-(3',4'-dimethyl-phenyl)-thiophen-1,1-dioxid (IV)

7,4 g (0,025 Mol) 2,5-Di-(3,4-dimethyl-phenyl)-thio=phen (III) wurden in 150 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösung in größeren Anteilen mit 12 ml ($\sim 0,1$ Mol) H_2O_2 (30 %) versetzt. Anschließend wurde 15 Min. auf 100° erwärmt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur 105° nicht überstieg. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 70° abgekühlt war, wurden weitere 6 ml ($\sim 0,05$ Mol) H_2O_2 zugegeben und 15 Min. auf 70° gehalten. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich eine geringe Menge brauner Kristalle abgeschieden. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol wurden daraus 0,9 g (11,1 % d.Th.) intensiv gelb gefärbter Kristalle vom Schmp. $230-232^\circ$ erhalten. UV-Absorption in Toluol: $\lambda_{\max}$ 393 $m\mu$; ($\log \epsilon = 4,25$); $\lambda_{\min}$ 298 $m\mu$; ($\log \epsilon = 3,17$).

4,223 mg Substanz: 11,52 mg CO_2 ; 2,32 mg H_2O .

$C_{20}H_{20}O_2S$ (324,22) Ber.: C = 74,02 % H = 6,21 %
Gef.: C = 74,44 % H = 6,15 %

A 2) 2,5-Di-[benzo[b]furanyl-(2)]-1,3,4-oxdiazol (VI).

N,N'-Bis-[benzo[b]furancarbonsäure-(2)]-hydrazid (V)

7,2 g (0,04 Mol) Benzo[b]furan-2-carbonsäurechlorid^{x)} löste man in 40 ml kaltem Pyridin; 1,2 g (0,02 Mol) Hydrazinhydrat (80 %) in 20 ml Pyridin unter Erwärmen. Unter Rühren tropfte man im Verlauf von etwa 20 Min. die Lösung des Hydrazinhydrats zu der des Säurechlorids. Nach Beendigung des Eintropfens wurde langsam zum Sieden erwärmt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen goß man in 400 ml Wasser ein, wobei ein gelblicher, flockiger

x) mit Thionylchlorid hergestellt.

Niederschlag ausfiel, der nach Trocknen im Vakuum 3,5 g (54,7 % d.Th.) wog. Nach zweimaliger Kristallisation aus Eisessig (80 ml) wurden weiße Nadelchen vom Schmp. 280-282° erhalten.

4,366 mg Substanz: 10,76 mg CO₂ ; 1,54 mg H₂O.

C₁₈H₁₂N₂O₄ (320,31) Ber.: C = 67,50 % H = 3,77 %
Gef.: C = 67,26 % H = 3,95 %

2,5-Di-[benzo[b]furanyl-(2')]-1,3,4-oxdiazol (VI)

3,2 g (0,01 Mol) N,N'-Bis-[benzo[b]furancarbonsäure-(2)]-hydrazid (V) wurden mit 75 ml gereinigtem Thionylchlorid⁸⁾ (über Chinolin und Leinöl destilliert) langsam zum Sieden erwärmt. Nach 45 Min. war eine klare Lösung entstanden, die noch weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann ca. 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde. Nachdem das Thionylchlorid bis auf etwa 25 ml abdestilliert worden war, goß man den Rückstand in Wasser ein. Dabei fielen 2,9 g (96 % d.Th.) einer gelben Substanz aus, die bei 208-212° schmolz. Dreimalige Kristallisation aus Eisessig lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 212-215°. UV-Absorption in n-Butanol: $\lambda_{\max}$ 338 m μ (log ϵ = 4,68); $\lambda_{\min}$ 282 m μ (log ϵ = 4,25).

4,358 mg Substanz: 11,45 mg CO₂ ; 1,30 mg H₂O.

C₁₈H₁₀N₂O₃ (302,29) Ber.: C 71,54 % H 3,33 %
Gef.: C 71,70 % H 3,34 %

A 3) 2,5-Di-[benzo[b]thienyl-(2)]-1,3,4-oxdiazol (VIII).

N,N'-Bis-[benzo[b]thiophencarbonsäure-(2)]-
hydrazid (VII) ^{x)}

15,7 g (0,08 Mol) Benzo[b]thiophencarbonsäurechlorid-(2), gelöst in 80 ml Pyridin, wurden bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 2,4 g (0,04 Mol) Hydrazinhydrat (80 %) in 40 ml Pyridin versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens kochte man 30 Min. unter Rückfluß und goß nach dem Abkühlen in Wasser ein. Dabei fielen 7,0 g (50 % d.Th.) einer weißen, flockigen Substanz aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig (1,0 g/50 ml) erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 252-254°.

4,604 mg Substanz: 10,41 mg CO₂ ; 1,41 mg H₂O.

C₁₈H₁₂N₂O₂S₂ (352,44) Ber.: C = 61,34 % H = 3,43 %
Gef.: C = 61,70 % H = 3,43 %

2,5-Di-[benzo[b]thienyl-(2')]-1,3,4-oxdiazol (VIII)

6,9 g (0,017 Mol) N,N'-Bis-[benzo[b]thiophencarbonsäure-(2)]-hydrazid (VII) wurden mit 100 ml gereinigtem Thionylchlorid zum Sieden erwärmt. Nach 20 Min. war eine klare Lösung entstanden, die noch weitere 2 Stdn. am Rückfluß gekocht wurde. Nach 18-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Thionylchlorid bis auf ca. 30 ml abdestilliert und der Rückstand in Wasser eingegossen. Dabei fielen 6,0 g eines gelben Produktes. Nach Kristallisation aus Eisessig erhielt man 4,2 g (74,0 % d.Th.) hellgelber

x) Mit Thionylchlorid hergestellt aus 2-Benzo[b]thiophencarbonsäure ²⁵⁾.

Nadeln vom Schmp. 215-219°.

Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 223-224,5° stieg.-
UV-Absorption in n-Butanol: $\lambda_{\max}$ 343 m μ ; ($\log \epsilon = 4,54$);
 $\lambda_{\max}$ 331 m μ ; ($\log \epsilon = 4,55$); $\lambda_{\min}$ 339 m μ ($\log \epsilon = 4,53$).
4,405 mg Substanz: 10,44 mg CO₂ ; 1,12 mg H₂O.

C₁₈H₁₀N₂O₅S₂ (334,42) Ber.: C = 64,65 % H = 3,01 %
Gef.: C = 64,68 % H = 2,85 %

2,5-Di-[benzo[b]thienyl-(2')-1',1'-dioxid]-1,3,4-oxdiazol (IX)

1,0 g (0,003 Mol) (VIII) wurde in 60 ml Eisessig suspendiert, 5,0 ml (~ 0,03 Mol) Peressigsäure (40 %) zugegeben und langsam auf 60° erwärmt. Im Verlauf von 2 Stdn. bildete sich eine klare Lösung, aus der allmählich eine gelbe Substanz ausfiel. Nach insgesamt 4 Stdn. Erwärmen wurde abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abnutschen und Trocknen im Vakuum wurden 0,8 g (67,1 % d. Th.) einer feinkristallinen, gelben Substanz erhalten, die sich über 270° zersetzte. Zweimalige Kristallisation aus Propionsäure änderte an der Zersetzungstemperatur nichts.

4,060 mg Substanz: 8,34 mg CO₂ ; 1,01 mg H₂O.

C₁₈H₁₀N₂O₅S₂ (398,41) Ber.: C = 54,38 % H = 2,53 %
Gef.: C = 56,06 % H = 2,78 %

A 4) Versuche zur Darstellung von 3,6-Di-(4'-acetyl=
amino-phenyl)-1,2-diazin.

1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4)

Zu 54,0 g (0,4 Mol) Acetanilid und 40,0 g (0,26 Mol) Fumarylchlorid in 300 ml Schwefelkohlenstoff wurden unter kräftigem Rühren 80,0 g wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben und das Gemisch zum Sieden erwärmt. Nach 5 Min. gab man weitere 100 g Aluminiumchlorid und nach 1/2 Stde. noch einmal 100 g, also insgesamt 280 g (2,1 Mol) zu. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen worden war, wurde noch 1 1/2 Stdn. zum Sieden erwärmt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit 2 l Eiswasser zersetzt. Die dabei anfallende braune, krümelige Masse wurde abgenutscht und in ca. 200 ml Aceton unter kräftigem Rühren 5 Min. zum Sieden erwärmt und noch heiß abfiltriert. Dabei erhielt man 23,0 g (28,8 % d.Th.) einer gelbgrünen Substanz. Kristallisation aus 400 ml Eisessig + 50 ml Dimethylformamid ergaben 15,0 g (21,4 % d.Th.) gelbgrüner Blättchen vom Schmp. 277-280° (Zersetzung). Eine Analysenprobe kristallisierte man noch zweimal aus Eisessig um. Schmp. 278-280° (Zersetzung).

4,334 mg Substanz: 10,90 mg CO₂ ; 1,99 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄ (350,15)	Ber.: C 68,54 %	H = 5,18 %
	Gef.: C 68,63 %	H = 5,14 %

Versuche zur Kondensation von 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4) mit Hydrazin.

α) 1,0 g (0,0029 Mol) 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4) wurde in 100 ml siedendem Eisessig gelöst. Zur siedenden Lösung tropfte man 4,0 ml Hydrazinhydrat (80 %) und kochte das Gemisch 5 Min. unter Rückfluß. Der Ansatz wurde, da beim Abkühlen keine Kristallisation erfolgte, in 300 ml Wasser eingegossen. Erst nach Sättigen mit Kochsalz fiel ein orangefarbener, flockiger, schwer filtrierbarer Niederschlag. Beim Versuch, aus 50 ml Äthanol umzukristallisieren, fiel ein scheinbar amorphes Produkt an, welches sich um 370° zersetzte. Es zeigte im UV eine nur schwache, blaue Fluoreszenz. Es wurde nicht weiter untersucht.

β) 1,0 g (0,0029 Mol) 1,4-Di-(4'-acetylamino-phenyl)-buten-(2)-dion-(1,4) und 0,5 ml Hydrazinhydrat wurden in 10 ml Dimethylformamid 10 Min. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fielen grünliche Blättchen, deren Lösung in Dimethylformamid im UV praktisch nicht fluoreszierte. Die Substanz zersetzte sich um 380°. Auch diese Verbindung wurde, wegen Fehlens der Fluoreszenz, nicht näher untersucht.

B) Darstellung substituierter 2-Aryl-benzoxazole, -benzimidazole und -indene.

1.) 2-(2'-Methoxy-phenyl)-benzoxazol (X).

a) Aus 2-[2-Methoxy-benzyliden-amino]-phenol:

6,8 g (0,05 Mol) 2-Methoxybenzaldehyd in 20 ml Äthanol wurden einer siedenden Lösung von 5,5 g (0,05 Mol) o-Aminophenol in 30 ml Äthanol zugefügt und 5 Min. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der Lösung fielen 9,0 g (79,4 %) derber, gelber Kristalle vom Schmp. 97-104°. Kristallisation aus 50 ml Äthanol unter Zusatz von Kohle ergab gelbe Nadeln vom Schmp. 103-105°.

4,5 g (0,02 Mol) der Schiff'schen Base wurden in 100 ml abs. Benzol gelöst und die Lösung mit 8,9 g (0,02 Mol) Bleitetraacetat versetzt. Unter Rühren wurde 3 Min. zum Sieden erhitzt, die dunkelbraune Lösung filtriert und an Al_2O_3 chromatographiert. Beim Eindunsten des Eluats verblieben 3 g (66,5 %) einer weißen Substanz, Kristallisation aus Methanol/Wasser ergab watteartige, verfilzte Nadelchen. Sie bildeten bei 58-63° eine trübe Schmelze, die erst bei ca. 75° klar wurde.

b) Aus 2-Methoxybenzoesäure-o-nitrophenylester:

10,0 g (0,059 Mol) 2-Methoxy-benzoylchlorid und 8,2 g (0,059 Mol) o-Nitrophenol wurden in 20 ml abs. Pyridin 20 Min. am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde in 300 ml Wasser eingegossen und verd. Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs zugegeben. Dabei fiel ein gelbgrünes Öl aus, welches nach Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit und Anreiben mit wenig Methanol zu einem gelblichen Kristallbrei erstarrte. Nach Kristallisation aus 50 ml Methanol wurden 12 g (74,5 %) hellgelbbrauner Kristalle vom Schmp. 64-66° erhalten.

5,0 g (0,0183 Mol) 2-Methoxybenzoesäure-o-nitrophe-
nylester wurden in 60 ml Eisessig unter leichtem Erwär-
men gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 40 g
 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml konz. HCl versetzt. Das Reaktionsge-
misch erwärmte sich dabei beträchtlich und nach wenigen
Minuten begann eine weiße Substanz auszufallen. Nach
2 1/2 Stdn. Stehen bei Zimmertemperatur wurde das ausge-
fallene Zinndoppelsalz abgenutscht und in 200 ml Wasser
eingetragen, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die
Lösung wurde mit 200 ml warmer 8 n-NaOH versetzt. Dabei
schied sich zunächst ein gelbliches Öl ab, welches beim
Abkühlen zu einer weißen Masse erstarrte. Zweimalige Kri-
stallisation aus Äthanol/Wasser ergab 2,4 g (58,3 %) weis-
se, verfilzte Nadelchen, die bei 60-66° unklar schmolzen;
die Schmelze wurde bei ca. 80° durchscheinend.

Titration des Kristallwassers nach Karl Fischer.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 7,4 % H_2O .

236,8 mg Substanz: Verbrauch: 2,18 ml J_2 -Lösung
= 16,35 mg H_2O = 6,9 %

200,25 mg Substanz: Verbrauch: 2,02 ml J_2 -Lösung
= 15,15 mg H_2O = 7,56%

UV-Absorption in Methanol: λ_{max} 1 318 m μ (log ϵ = 4,20)
 λ_{max} 2 294 m μ (log ϵ = 4,18)
 λ_{min} 290 m μ (log ϵ = 4,13)

4,220 mg Substanz: 10,68 mg CO_2 ; 1,98 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (243,25) Ber.: C = 69,13 % H = 5,26 %
Gef.: C = 69,07 % H = 5,25 %

Zur weiteren Reinigung und zur Erlangung eines kristall-
wasserfreien Produktes wurden die aus den beiden Verfah-
ren erhaltenen Substanzen vereinigt und im Kugelrohr de-
stilliert. Bei 150-160°/2 Torr ging ein farbloses Öl über,

das nach kurzem Stehen zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Sie wurde in einem Gemisch aus Benzol/Cyclohexan 1:1 gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert. Aus dem Eluat schieden sich beim Verdunsten leichte, farblose Kristalle ab, die klar bei 66-68° schmolzen.

2.) 2-[2'-Methylsulfon-phenyl]-benzoxazol (XI).

4,0 g (0,02 Mol) 2-Methylsulfon-benzoesäure und 2,18 g (0,02 Mol) o-Aminophenol wurden in einer Reibschale gut gemischt und die Mischung in 70 g Polyphosphorsäure (25 g H_3PO_4 (85 %); 45 g P_2O_5) eingerührt. Die Suspension wurde langsam auf 180° erwärmt und 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Das auf ca. 100° abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Wasser eingegossen, die erhaltene milchige Suspension mit 25 % NH_4OH neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die über CaCl_2 getrocknete Chloroformphase chromatographierte man an Al_2O_3 . Eine dabei erhaltene, schwach gelb gefärbte Fraktion hinterließ beim Eindampfen ein gelbliches Öl, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war. Es wurde in 50 ml Benzol gelöst und die Lösung noch einmal an Al_2O_3 chromatographiert. Beim Eindampfen des Eluats verblieb wieder ein farbloses Öl, das jedoch beim Anreiben mit Petroläther zu einer farblosen, kristallinen Substanz erstarrte. Nach einmaliger Kristallisation aus Methanol/Wasser wurden 0,4 g (7,3 % d.Th.) farbloser Kriställchen vom Schmp. 93-95° erhalten, deren benzolische Lösung im UV blauviolett fluoreszierte.-UV-Absorption in Methanol: λ_{max} 290 m μ ($\log \epsilon = 3,99$).

4,161 mg Substanz: 9,39 mg CO_2 ; 1,51 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ (273,14) Ber.: C = 61,51 % H = 4,05 %
Gef.: C = 61,58 % H = 4,06 %

Beim weiteren Eluieren der Säule wurde ein orangegelbes Eluat erhalten, das beim Eindunsten ein ebenso gefärbtes Öl hinterließ. Es erstarrte beim Anreiben mit Petrol-äther. Durch Kristallisation aus Eisessig/Methanol wurden 1,2 g farbloser Kristalle vom Schmp. $207-209^{\circ}$ erhalten. Die Lösung dieser nicht weiter untersuchten Substanz zeigte im UV-Licht keine Fluoreszenz.

3.) 2-(β -Naphthyl)-benzimidazol (XII)

8,6 g (0,05 Mol) β -Naphthoesäure wurden mit 5,4 g (0,05 Mol) o-Phenylendiamin gut gemischt und dann in 110 g kalter Polyphosphorsäure (hergestellt aus 40 g H_3PO_4 85 % und 70 g P_2O_5) eingerührt. Unter Rühren wurde auf 250° erwärmt und 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Die nach Eingießen in Wasser erhaltene, schwarze Substanz wurde mit Sodalösung und H_2O gewaschen und mit siedendem Äthanol (200 ml) extrahiert. Dabei löste sich der größte Teil mit bordeaux-roter Farbe. Die Lösung wurde mit Kohle kurz gekocht und das heiße Filtrat mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dabei fielen 8 g (66 % d.Th.) schwach rosa gefärbter Kristalle vom Schmp. $218-221^{\circ}$.

Nach Kristallisation aus Äthanol/Wasser 1:1 und Äthanol wurden farblose Kristalle vom Schmp. $219-220^{\circ}$ erhalten.-

UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max 1}$ 321 m μ ($\log \epsilon = 4,49$);
 $\lambda_{\max 2}$ 282 m μ ($\log \epsilon = 4,39$);
 $\lambda_{\min}$ 285,5 m μ ($\log \epsilon = 4,23$).

4,119 mg Substanz: 12,60 mg CO_2 ; 1,92 mg H_2O .

$C_{17}H_{12}N_2$ (292,44) Ber.: C = 83,59 % H = 4,95 %
Gef.: C = 83,48 % H = 5,22 %

4.) 5(?) oder 6(?) -Amino-(4-amino-phenyl)-inden (XX).

x,x'-Dinitro-2-phenyl-2,3H-inden (XV; XVI; XVII)

80 ml im Eisbad gekühlten Essigsäureanhydrids wurden tropfenweise unter Rühren mit 10 ml rauchender Salpetersäure ($d \sim 1,50$) bei etwa $3-4^{\circ}$ versetzt. In die erhaltene Lösung von Acetylnitrat tropfte man eine Lösung von 7,6 g (0,04 Mol) 2-Phenyl-2,3H-inden ¹⁷⁾x) in 60 ml Essigsäureanhydrid schnell ein und ließ dann 5 Stdn. im Eisbad stehen. Zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids wurde in ca. 500 ml Eiswasser eingegossen und gerührt bis der Geruch des Anhydrids verschwunden war und sich ein schmieriges, rotbraunes Produkt am Boden abgeschieden hatte. Dieses wurde nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit mit 150 ml eines Gemisches aus Äther-Essigester 1:1 in Lösung gebracht. Die organ. Phase wusch man zweimal mit je 100 ml 2n-NaOH und zweimal mit Wasser. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50-75 ml Benzol wieder gelöst und an Al_2O_3 ("Woelm" sauer) chromatographiert. Das gelb gefärbte Eluat dampfte man bis auf etwa $1/5$ seines Volumens ein

x) 2-Phenyl-2,3H-inden wurde nach P l a t t n e r durch Ringschluß von Benzoyl-phenyl-äthylalkohol mit konz. H_2SO_4 dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß beim langsamen Eingießen des Alkohols in die Schwefelsäure nicht gekühlt wird. Bei der nachfolgenden Clemmensen-Reduktion des 2-Phenyl-2,3H-inden-on-(1) entsteht neben 2-Phenyl-2,3H-inden etwa $1/3$ 2-Phenyl-inden. Deshalb wurde das Gemisch nach der Reduktion in Aceton gelöst und mit Kuhn-Katalysator ⁷⁾ hydriert. Nach Destillation des Hydrierungsproduktes wurde nitriert.

und versetzte den Rückstand mit einem Überschuß an Petroläther. Beim Reiben mit einem Glasstab schieden sich 8,0 g eines noch ziemlich schmierigen Produktes ab, welches aus 150 ml Methanol umkristallisiert wurde. Dabei erhielt man 5,0 g (43,1 % d.Th.) gelber, feiner Kristalle, die bei 110° sinterten und bei $130-135^{\circ}$ schmolzen. Zwei weitere Kristallisationen aus Methanol änderten nichts am Schmelzverhalten des Gemisches XV, XVI, XVII.

4,990 mg Substanz: 0,441 ml N_2 ($27^{\circ}/756$ Torr).

$C_{15}H_{12}N_2O_4$ (284,28)	Ber.: N = 9,86 %
	Gef.: N = 10,00 %

5(?) oder 6(?)-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-inden (XIX)

11,0 g (0,0394 Mol) des Gemisches XV, XVI, XVII wurden in 200 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff (über P_2O_5 aufbewahrt) gelöst. Zu der siedenden Lösung fügte man 7,2 g (0,0394 Mol) N-Bromsuccinimid und in Abständen von etwa je 10 Min. eine Spatelspitze Benzoylperoxid, insgesamt 0,8-0,9 g, zu. Nach etwa 1 Stde. war die Reaktion im wesentlichen beendet, erkennbar an dem auf der Lösung schwimmenden Succinimid. Die von ausgeschiedenem Brom etwas rotbraun gefärbte Lösung wurde heiß filtriert, ein geringer Teil beim Abkühlen ausfallende Substanz durch Zusatz von etwas Essigester wieder in Lösung gebracht und die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das dabei ausfallende gelbrote, zähe Öl erhitzte man zur Entfernung der Lösungsmittel 5 Min. bei 3 Torr auf $150-160^{\circ}$; nach dem Abkühlen wurde die grünliche Masse mit wenig Aceton digeriert, wobei neben einer in Aceton löslichen, dunkelbraunen Schmiere ein gelbes Produkt erhalten wurde. Es wurde in 150 ml siedendem Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Dabei fielen 4,0 g (37,2 % d.Th.) leuchtend gelber Kriställchen. Schmp. $255-260^{\circ}$.

Eine Analysenprobe wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 257-260°.

4,055 mg Substanz: 9,53 mg CO₂ ; 1,43 mg H₂O.

C₁₈H₁₀N₂O₄ (282,26) Ber.: C = 63,83 % H = 3,57 %
Gef.: C = 64,14 % H = 3,95 %

5(?) oder 6(?)-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-inden (XX)

4,0 g (0,014 Mol) XIX wurden in 200 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und eine Lösung von 80 g SnCl₂·2H₂O in 150 ml konz. Salzsäure (d=1,18) zugefügt. Unter Rühren wurde am siedenden Wasserbad erwärmt, wobei nach wenigen Minuten das weiße Zinndoppelsalz auszufallen begann. Nach etwa 30 Min. wurde abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Das scharf abgesaugte Zinndoppelsalz löste man in 200 ml Wasser und versetzte mit 200 ml 8n-NaOH. Es fiel sofort ein gallertiger, kaum filtrierbarer Niederschlag. Er wurde abzentrifugiert und der Bodenkörper, nach Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit, mit destillierten Wasser aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert. Nach 5-6 maligem Wiederholen dieser Prozedur war die überstehende Flüssigkeit alkalifrei. Die Substanz wurde im Vakuum über P₂O₅ getrocknet und das dabei erhaltene, graue Pulver dreimal mit je 100 ml siedendem Benzol extrahiert. Beim Versetzen mit wenig Petroläther fielen allmählich 1,5 g (48,3 % d.Th.) rosa gefärbter Nadelchen, Schmp. 232-236°, die sich in Methanol nicht lösten. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol umkristallisiert. Der Schmp. stieg dabei auf 234-236°.-

UV-Absorption in Toluol: λ_{max} 345 mμ (log ε = 4,37).

4,061 mg Substanz: 12,11 mg CO₂ ; 2,34 mg H₂O.

C₁₅H₁₄N₂ (222,29) Ber.: C = 81,05 % H = 6,35 %
Gef.: C = 81,38 % H = 6,45 %

Ein Acetylierungsansatz ging durch Unfall verloren.

C) 7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothieryl]-5,5-dioxid (XXIII)

7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothiophen] (XXII)

2,3 g Natrium wurden in 150 ml Methanol gelöst und die erhaltene Methylatlösung nacheinander mit 14 g (0,1 Mol) 3-Methoxythiophenol und 21,0 g (0,1 Mol) 1-Brom-indanon-(2) ^{x)} versetzt. Die Lösung wurde 1/2 Stde. zum Sieden erwärmt, nach dem Abkühlen mit 250 ml Wasser verdünnt und mit ca. 250 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wusch man zweimal mit je 100 ml 2n-NaOH und zweimal

x) Das wasserdampfdestillierte Indanon-(2) wurde im Vakuumexsikkator über P_2O_5 lichtgeschützt aufbewahrt und hielt sich so einige Monate. Hergestellt wurde es aus Inden entweder durch Reaktion mit Perameisensäure (M. M o u s s e r o n, R. J a q u i e r und H. C h r i s t o l, Compt.rend. 236, 927-929 (1953)) oder durch Reaktion mit unterbromiger Säure sowie Natriummethylat ²⁰⁾, wobei es in beiden Fällen zuletzt mit Wasserdampf aus verd. Schwefelsäure übergetrieben wurde.

Bei der Bromierung ²¹⁾ wurden 13,7 g trockenes (0,104 Mol) Indanon-(2) in 200 ml trockenem Benzol mit 16,6 g (0,104 Mol) Brom (aufbewahrt über P_2O_5) versetzt und nach fünfminütigem Stehen zog man das Benzol im Vakuum bei lauwarmem Wasserbad ab. Den rötlichen Rückstand löste man rasch aus 30 ml Methanol mit Zusatz von Aktivkohle um und erhielt 11 g (50 % d.Th.) farbloses 1-Bromindanon-(2).

mit Wasser. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Eindampfen des Eluats verblieben 18 g (66,6 % d.Th.) eines rotbraunen Öls XXI. Es wurden keine Versuche unternommen, dieses weiter zu reinigen.

18 g (0,067 Mol) XXI wurden mit 65° warmer Polyphosphorsäure (80 ml H_3PO_4 85% ; 140 g P_2O_5) übergossen und unter Rühren 40 Min. auf 100° erwärmt. Das auf 50° abgekühlte Reaktionsgemisch goß man in 500 ml Wasser ein, wobei sich ein schmieriges, rotes Produkt abschied. Es wurde in Chloroform aufgenommen und die Chloroformphase mit 2n-NaOH und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Das Eluat hinterließ beim Abziehen des Lösungsmittels ein rotbraunes Öl, welches der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 190-200°/3 Torr gingen 5,5 g eines gelben Öls über, welches zu einer halbfesten Masse erstarrte. Aus 50 ml Cyclohexan unter Zusatz von Kohle kristallisiert, wurden 1 g (5,9 % d.Th.) farbloser Blättchen vom Schmp. 196-199° erhalten. Zwei weitere Kristallisationen aus Cyclohexan verbesserten den Schmp. auf 197-199°.

UV-Absorption in n-Butanol:

λ_{max}	333 m μ ($\log \epsilon = 4,36$);
λ_{max}	358 m μ ($\log \epsilon = 4,47$);
λ_{max}	267 m μ ($\log \epsilon = 4,17$);
λ_{min}	328 m μ ($\log \epsilon = 4,34$);
λ_{min}	274 m μ ($\log \epsilon = 3,82$).

4,333 mg Substanz: 12,06 mg CO_2 ; 1,81 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OS}$ (252,15)	Ber.: C = 76,15 %	H = 4,80 %
	Gef.: C = 75,95 %	H = 4,67 %

7-Methoxy-[indeno[3,2-b]benzothienyl]-5,5-dioxid (XXIII)

0,7 g (0,00278 Mol) XXII löste man in 40 ml Eisessig. Die Lösung wurde zum Sieden erwärmt, 5 ml H_2O_2 (30 %) auf einmal zugegeben und weitere 5 Min. am Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wurden die ausgefallenen, rotbraunen Nadeln abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,35 g (44,5 % d.Th.). Durch Lösen in Dimethylformamid und Ausfällen mit Wasser wurde eine leuchtend gelbe, flockige Substanz erhalten, die nach Kristallisation aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 251-254°^o ergab.-

UV-Absorption in n-Butanol: $\lambda_{\max}$ 370 m μ ($\log \epsilon = 3,30$) (s^x)
 $\lambda_{\max}$ 323 m μ ($\log \epsilon = 4,11$)
 $\lambda_{\max}$ 313 m μ ($\log \epsilon = 4,08$)
 $\lambda_{\min}$ 328 m μ ($\log \epsilon = 4,04$)
 $\lambda_{\min}$ 266 m μ ($\log \epsilon = 3,04$)

4,175 mg Substanz: 10,34 mg CO_2 ; 1,63 mg H_2O .

$C_{16}H_{12}O_3S$ (284,33) Ber.: C = 67,59 % H = 4,25 %
Gef.: C = 67,59 % H = 4,37 %

x) Maximum nur als Schulter erkennbar.

D) Darstellung von carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen, welche direkt verknüpft sind, oder welche über eine Diphenyl- oder eine Äthylenbrücke verknüpft sind.

α) Direkt verknüpfte Verbindungen.

Benzofuran-2-carbonsäure-o-nitro-anilid (XXVI)

4,2 g (0,03 Mol) o-Nitro-anilin gelöst in 15 ml abs. Pyridin wurden mit 5,4 g (0,03 Mol) Benzofuran-2-carbonsäurechlorid versetzt und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Eingießen in 100 ml Wasser, dem 10 ml konz. Salzsäure zugesetzt war, fiel ein gelbes, krümeliges Reaktionsprodukt. Es wurde gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Nach Kristallisation aus n-Butanol erhielt man 7,5 g (88,6 % d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. $143-145^{\circ}$. Eine Analysenprobe wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert. Der Schmp. änderte sich dabei nicht mehr.

4,658 mg Substanz: 0,421 ml N_2 ($28^{\circ}/750$ Torr).

$C_{15}H_{10}N_2O_4$ (282,25) Ber.: N = 9,92 %
Gef.: N = 10,11 %

2-[Benzo[b]furanyl-(2')] -benzimidazol (XXVII)

8,46 g (0,03 Mol) XXVI und 12 g geraspeltetes Zinn wurden in 200 ml Äthanol 96% suspendiert. Zu der gut gerührten Suspension wurden 30 ml konz. Salzsäure ($d=1,18$) in 200 ml Wasser schnell zugetropft und nach Beendigung des Zutropfens zum Sieden erhitzt. Nach 1 1/2 Stdn. war eine klare, farblose Lösung entstanden. Es wurde vom ungelösten Zinn abdekantiert. Beim Abkühlen fielen aus der Lösung 12 g weißes Zinndoppelsalz aus. 6 g davon wurden in 250 ml Äthanol 96% unter leichtem Erwärmen gelöst. In

die Lösung leitete man 15 Min. in kräftigem Strom H_2S ein. Nach Filtration vom ausgeschiedenen Zinnsulfid wurde das Filtrat noch zweimal je 10 Min. mit H_2S behandelt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Dann wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes kurz aufgeköcht und in 1 l Wasser, dem 50 ml 25 % Ammoniaklösung zugefügt wurde, eingegossen. Es fielen 1,5 g (44 % d.Th.) einer weißen Substanz vom Schmp. $203-207^{\circ}$. Dreimalige Kristallisation aus Äthanol/Wasser erhöhte den Schmp. auf $211-213^{\circ}$.

UV-Absorption in n-Butanol: $\lambda_{\max}$ 342 m μ ($\log \epsilon = 4,63$)
 $\lambda_{\max}$ 325 m μ ($\log \epsilon = 4,69$)
 $\lambda_{\min}$ 339 m μ ($\log \epsilon = 4,43$)
 $\lambda_{\min}$ 319 m μ ($\log \epsilon = 4,52$)

4,485 mg Substanz: 0,456 ml N_2 ($23^{\circ}/755$ Torr).

$C_{15}H_{10}N_2O$ (234,80)

Ber.: N = 11,97 %

Gef.: N = 11,71 %

2) 2-[Benzo[b]furanyl-(2')] -benzoxazol (XXVIII)

14,4 g (0,08 Mol) Benzofuran-2-carbonsäurechlorid in 100 ml abs. Pyridin wurden unter Rühren mit einer Lösung von 4,36 g (0,04 Mol) o-Amino-phenol in 50 ml abs. Pyridin versetzt und am Wasserbad $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 75° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in 1 l Wasser eingegossen. Aus der milchigen Suspension schieden sich beim Umrühren gelblich-weiße Flocken ab. Sie wurden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. 11,5 g gelbliche Substanz (72,5 % d.Th.). Nach Kristallisation aus 50 ml Chlorbenzol wurden 8,5 g blaßgelber Kristalle vom Schmp. $221-223^{\circ}$ erhalten.

8,5 g (0,0214 Mol) der obigen Diacylverbindung wurden in ein offenes Kölbchen überführt und im Silicon-Ölbad 1 Stde. auf 250° erwärmt. Die nach dem Abkühlen erhaltene Kristallmasse ergab nach Kristallisation aus n-Butanol unter Zusatz von Adsorptionskohle 5,0 g (ca. 100 % d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. 165-170°. 500mg dieser Substanz löste man in 30 ml Chloroform und chromatographierte an Al₂O₃. Der nach dem Abdunsten des Eluats verbleibende Rückstand, aus 4 ml Butanol umkristallisiert, ergab farblose, grünlich fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 176-178°.- UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max}$ 337 m μ (log ϵ = 4,39)
 $\lambda_{\max}$ 323 m μ (log ϵ = 4,60)
 $\lambda_{\min}$ 270 m μ (log ϵ = 3,79)

4,267 mg Substanz: 11,99 mg CO₂ ; 1,51 mg H₂O.

C₁₅H₉NO₂ (235,24) Ber.: C = 76,59 % H = 3,83 %
 Gef.: C = 76,68 % H = 3,96 %

3) 2-[Benzo[b]thienyl-(2')]-benzoxazol (XXIX)

3,92 g (0,02 Mol) Thionaphthen-2-carbonsäurechlorid in 30 ml abs. Pyridin wurden unter Rühren mit einer Lösung von 1,09 g (0,01 Mol) o-Aminophenol in 10 ml abs. Pyridin versetzt und am Wasserbad 1 Stde. auf 75° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in 500 ml Wasser eingegossen, wobei sich nach wenigen Minuten die schmutzig gelb gefärbte Diacylverbindung in Flocken ausschied. Sie wurde abgenutscht und mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 3,0 g (70 % d.Th.) gelber Substanz. Nach Kristallisation aus 25 ml n-Butanol erhielt man blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 195-200°. Der Ansatz wurde zweimal wiederholt und die Ausbeuten vereinigt.

6,2 g (0,0145 Mol) der Diacylverbindung wurden in einem offenen Kölbchen 1 1/3 Stdn. im Silicon-Ölbad auf 250° erwärmt. Die erkaltete Schmelze ergab nach Kristallisation aus 50 ml n-Butanol 3,0 g (82,1 % d.Th.) hellbrauner Kristalle vom Schmp. 183-185°. Nach 2 weiteren Kristallisationen aus Cyclohexan wurden hellrosa gefärbte Kristalle vom Schmp. 184-185° erhalten.-

UV-Absorption in n-Butanol: $\lambda_{\max}$ 345 m μ ($\log \epsilon = 4,43$)(s)
 $\lambda_{\max}$ 328 m μ ($\log \epsilon = 4,64$)
 $\lambda_{\max}$ 318 m μ ($\log \epsilon = 4,61$)(s)
 $\lambda_{\min}$ 270 m μ ($\log \epsilon = 3,82$)

5,750 mg Substanz: 0,290 ml N₂ (31°/749 Torr).

C₁₅H₉NOS (251,13)

Ber.: N = 5,58 %

Gef.: N = 5,57 %

4) 2-[Benzo[b]thienyl-(2')-1',1'-dioxid]-benzoxazol (XXX)

2,51 g (0,01 Mol) XXIX wurden in 75 ml Eisessig mit 5 ml (~ 0,03 Mol) 40 % Peressigsäure im Wasserbad 25 Min. auf 80° erwärmt. Der Ansatz wurde dann in 500 ml gesättigte Kochsalzlösung eingegossen, wobei leuchtend gelbe Flokken ausfielen. Sie wurden nach Trocknen im Vakuum über P₂O₅ in 75 ml Chloroform gelöst und an Al₂O₃ chromatographiert. Nach Verdampfen des Eluats verblieben 2,1 g (74,3 %) leuchtend gelber Substanz. Schmp. 252-258°, welche in Methanol und Isopropanol schwer löslich, in n-Butanol und Eisessig mäßig löslich, in Chlorbenzol gut und in Chloroform leicht löslich war. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig stieg der Schmp. auf 257-259°.

UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max}$ 357 m μ ($\log \epsilon = 4,07$)
 $\lambda_{\max}$ 247 m μ ($\log \epsilon = 4,25$)
 $\lambda_{\min}$ 290 m μ ($\log \epsilon = 3,39$)

4,043 mg Substanz: 9,45 mg CO₂ ; 1,25 mg H₂O.

C₁₅H₉NO₃S (283,30) Ber.: C = 63,63 % H = 3,17 %

Gef.: C = 63,79 % H = 3,46 %

5) 2-[Benzo[b]thienyl-(2)]-benzimidazol (XXXI)

8,9 g (0,05 Mol) Benzo[b]thiophen-carbonsäure-(2) ⁹⁾ wurden mit 5,4 g (0,05 Mol) o-Phenylendiamin im Mörser gemischt und das Gemisch in 110 g kalte Polyphosphorsäure (40 g H₃PO₄ 85% · 70 g P₂O₅) eingerührt. Anschließend erwärmte man unter weiterem Rühren eine Stunde auf 240°. Nach dem Abkühlen goß man in Wasser. Die gelbgrüne, milchige Suspension wurde unter Rühren mit 25 % Ammoniaklösung bis zu eben noch saurer Reaktion versetzt. Die dabei in grünbraunen Flocken ausfallende Substanz wurde abgenußt und nach Waschen mit Wasser mit Äthanol extrahiert. Die alkoholische Lösung (ca. 200 ml) wurde mit Kohle gekocht und das Filtrat mit warmem Wasser gefällt. Die ausgefallene, gelbe Substanz wog nach dem Trocknen 5,1 g (40,8 % d.Th.), Schmp. 225-238°.

Zweimalige Kristallisation aus viel Benzol und eine weitere Kristallisation aus Chlorbenzol lieferten bei 253-254° schmelzende, farblose Kristalle.-

UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max}$ 344 m μ (log ϵ = 4,39);
 $\lambda_{\max}$ 326 m μ (log ϵ = 4,56);
 $\lambda_{\max}$ 314 m μ (log ϵ = 4,50);
 $\lambda_{\min}$ 340 m μ (log ϵ = 4,35);
 $\lambda_{\min}$ 317 m μ (log ϵ = 4,49).

4,060 mg Substanz: 10,58 mg CO₂ ; 1,52 mg H₂O.

C₁₅H₁₀N₂S (250,33) Ber.: C = 71,97 % H = 4,03 %

Gef.: C = 70,98 % H = 4,18 %

Eine Wiederholung der Analyse ergab keine Verbesserung des C-Wertes.

4,307 mg Substanz: 11,18 mg CO₂ ; 1,58 mg H₂O.

Gef.: C = 70,84 % H = 4,10 %

6) Versuche zur Verseifung von Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäure-methylester und Methylierung des Verseifungsproduktes.

a) 0,56 g (0,0025 Mol) Benzo [b] thiophen-1,1-dioxid-2-carbonsäure-methylester löste man in einem 100 ml Meßkolben in 50 ml Tetrahydrofuran, pipettierte 20 ml 0,5 n- alkohol. KOH zu und füllte mit Wasser auf 100 ml auf. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich schnell rot. Jeweils 5 ml dieser Lösung wurden im Abstand von 30 Min. entnommen und der Verbrauch an Lauge durch Titration mit 0,1 n-HCl bestimmt. (Indikator: Phenolphthalein). 1 ml 0,5 n-KOH entsprach dabei 4,92 ml 0,1 n-HCl, wie durch Blindversuch ermittelt wurde. Die zur Verseifung des Esters in 5 ml Lösung notwendige Menge an 0,5 n-KOH errechnete sich zu 1,23 ml. Nach 30 Min. waren 2,02 ml 0,5 n-KOH verbraucht.

Nach 90 Min. waren 2,22 ml 0,5 n-KOH verbraucht.

Nach 150 Min. waren 2,52 ml 0,5 n-KOH verbraucht.

Nach 210 Min. waren 2,52 ml 0,5 n-KOH verbraucht.

Es wurden also ziemlich genau 2 Äquivalente KOH verbraucht, das erste sehr schnell (~ 5 Min.), das zweite im Verlauf von etwa 3 Stunden.

Sämtliche in alkalischem Reaktionsmilieu durchgeführten Verseifungsversuche schienen in vorstehender Weise zu verlaufen. Saure Verseifung und ein Versuch zum Umesterung in kochendem Eisessig brachten keinen Erfolg.

b) Zur präparativen Verseifung blieb die Mischung von 2,24 g (0,01 Mol) des Esters, 25 ml Methanol und 10 ml 10 prozentige KOH 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Beim Ansäuern fiel etwa 1 g eines gelben Produktes aus, welches in Methanol leicht, in Benzol sehr schwer löslich war und mit Dinitrophenylhydrazinlösung ^{x)} keinen Niederschlag gab. Die Verbindung zersetzte sich ab etwa 205-210° unter SO₂-Entwicklung.

Beim Versetzen einer methanolischen Lösung der Verbindung mit ätherischer Diazomethanolösung entstand dasselbe Methylierungsprodukt, wie beim 3-stündigen Kochen einer gerührten Mischung des Produktes mit Natriummethylat und Methyljodid in Aceton.

Das Methylierungsprodukt schien nach Säulenchromatographie an Aluminiumoxid dünnschichtchromatographisch einheitlich zu sein. Es fängt bei 120° an zusammenzusintern und sich ab etwa 150° unter Blasenbildung zu zersetzen. Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt löst es sich sehr leicht in Benzol.

Im IR-Spektrum des rohen Verseifungsansatzes fällt eine starke Bande bei 1755 cm⁻¹ auf (CO-Esterbande) die sich, wenn auch schwächer, auch im IR-Spektrum des Methylierungsproduktes findet. Eine schwache Bande bei 1600 cm⁻¹ (chelierte oder enolisierte CO-Bande) und eine schwache Bande bei 2600 cm⁻¹ (OH-Bande, cheliert ?) im Spektrum des Verseifungsproduktes fehlen im Spektrum der methylierten Verbindung, hingegen finden sich in beiden Spektren zwei intensive Banden bei 1150 cm⁻¹ und 1307 cm⁻¹, die beide der -SO₂-Gruppierung zugeordnet werden könnten. In beiden Spektren findet sich kein Hinweis auf eine -COOH Gruppe. Diese Befunde wären vereinbar mit einer Struktur des Verseifungsproduktes als Phenylbrenztraubensäuremethylester-o-sulfinsäure, oder 2-Hydroxy-

x) siehe vorstehende Fußnote.

2,3H-benzo[b]thiophen-2-carbonsäuremethylester, wobei die erstere Verbindung den Verbrauch von zwei Äquivalenten Lauge rechtfertigen würde, da für Phenylbrenztraubensäureester eine vollständige Enolisation beschrieben wird.

D, 8) Über Diphenylbrücken verknüpfte Verbindungen.

1) 4,4'-Di-[indolyl-(2)]-diphenyl (XXXII)

11,9 g (0,05 Mol) 4,4'-Diacetyl-diphenyl wurden in 500 ml Äthanol zum Sieden erhitzt, wobei es bis auf einen geringen Rückstand in Lösung ging. In die siedende Lösung wurde unter kräftigem Rühren 21,5 g (ca. 0,2 Mol) Phenylhydrazin in 100 ml Alkohol zugetropft, wobei das gelbe Phenylhydrazon sofort auszufallen begann. Nachdem alles Phenylhydrazin zugegeben war, wurde noch 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene 4,4'-Diacetyl-diphenyl-di-phenylhydrazon wurde abgenutscht, mit Methanol nachgewaschen und an der Luft getrocknet, 19,0 g (91 % d.Th.). Das Rohprodukt läßt sich verlustreich aus Dimethylformamid umkristallisieren. Man erhält gelbe Schuppen, die um 300° schmelzen. Für die weitere Umsetzung ist aber eine Reinigung des Rohproduktes wenig sinnvoll.

18,0 g (0,043 Mol) Rohprodukt wurden mit 80 g frisch geschmolzenem und fein gepulvertem ZnCl_2 in einem offenen Erlenmeyerkolben im Silicon-Ölbad auf ca. 265° erwärmt und 5 Min. auf dieser Temperatur gehalten, wobei die Schmelze mit einem Glasstab gut durchgerührt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Masse zerkleinert und in 1 l Wasser, dem 50 ml konz. Salzsäure zugesetzt war, 1 Stde. gekocht. Es wurden 18,5 g eines dunkelbraungrünen Pulvers erhalten. Es wurde zunächst aus 200 ml Dimethylsulfoxyd unter Zusatz von Kohle umgelöst. Dabei wurden 6,2 g

(27,5 %) gelbbrauner, fein kristalliner Substanz erhalten. Sie wurde noch dreimal aus Dimethylformamid umkristallisiert (1 g / 150 ml). Gelbbraune Kristalle, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind.-

UV-Absorption in Dimethylformamid:

$\lambda_{\max}$ 364 m μ (log ϵ = 473) ; $\lambda_{\min}$ 281 m μ (log ϵ = 3,83)

4,283 mg Substanz: 13,62 mg CO₂ ; 2,06 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₀ N ₂	(384,17)	Ber.: C = 87,50 %	H 5,28 %
		Gef.: C = 86,78 %	H 5,38 %

2) 4,4'-Di-[imidazo[1,2-a]-pyridyl-(2)]-diphenyl (XXXIII)

3,0 g (0,0075 Mol) 4,4'-Di-bromacetyl-diphenyl ^{x)} wurden in 175 ml siedendem n-Butanol gelöst. Zur Lösung wurden 2,84 g (0,03 Mol) 2-Amino-pyridin zugegeben. Fast augenblicklich begann eine hellbraune Substanz auszufallen. Nach 3 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wurde abgekühlt und abfiltriert. Es wurden 2,1 g (72 % d.Th.) einer hellbraunen, kristallinen Substanz erhalten. Sie wurden zweimal aus Dimethylformamid (1 g / 70 ml) umkristallisiert, wobei längeres Erhitzen der Lösung vermieden wurde. Die Lösungen in Dimethylformamid sind gelb und fluoreszieren

x) 4,76 g (0,02 Mol) 4,4'-Diacetyl-diphenyl, gelöst durch Erwärmen in 200 ml Eisessig, wurden noch warm mit einer Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) Brom in 20 ml Eisessig versetzt. Nach etwa 1 Min. war das Gemisch unter HBr-Entwicklung entfärbt und wurde in 0,5 l Eiswasser eingerührt. Den Niederschlag, 7 g, löste man aus 120 ml Eisessig um. Man erhielt 4,2 g (53 % d.Th.) bei 180-185° schmelzend.

unter der UV-Lampe nicht, während die ungefärbten Lösungen in Dimethylsulfoxyd fluoreszieren. Es wurden hellrotbraune, stark glänzende Blättchen erhalten, die sich bei 400-410° zersetzten.-

UV-Absorption in Dimethylsulfoxyd:

$\lambda_{\max}$ 345 m μ (log ϵ = 4,76) ; $\lambda_{\min}$ 298 m μ (log ϵ = 4,34).

4,052 mg Substanz: 11,99 mg CO₂ ; 1,76 mg H₂O.

C₂₆H₁₈N₄ (386,17) Ber.: C = 80,79 % H = 4,69 %
Gef.: C = 80,75 % H = 4,86 %

3) 4,4'-Di-[benzoxazoly(2)]-diphenyl (XXXIV)

4,0 g (0,0165 Mol) 4,4'-Diphenyl-dicarbonsäure ³³⁾ und 3,6 g (0,033 Mol) o-Aminophenol wurden gut gemischt und in 50° warme Polyphosphorsäure (hergestellt aus 75 ml 85% H₃PO₄ und 135 g P₂O₅) eingerührt. Nachdem eine homogene Suspension entstanden war, wurde im Verlauf von 45 Min. auf 200° erwärmt und unter kräftigem Rühren 4 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Das auf 100° abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 1 1/2 l Wasser eingegossen. Die ausgefallenen, graugrünen Flocken wurden abfiltriert, in 1 l 2n-Sodalösung suspendiert und 10 Min. gerührt. Nach erneuter Filtration wurde mit Wasser und 200 ml Methanol nachgewaschen. Die getrocknete Substanz (ca. 8 g) wurde zweimal mit je 150 ml siedendem Dioxan extrahiert. Aus der heiß filtrierten Lösung fielen beim Abkühlen 1,7 g (37,6 % d.Th.) gelblicher Kristalle vom Schmp. 330-340°. Die Lösung in Dimethylformamid fluoreszierte intensiv blau. Kristallisation aus Dimethylformamid (1,6 g / 100 ml), Glykolmonomethyläther (1 g / 300 ml) und Dioxan (0,2 g / 100 ml) erhöhte den Schmp. auf 346-348°.

$\lambda_{\max}$ 339 m μ (log ϵ = 4,85).

4,288 mg Substanz: 12,44 mg CO₂ ; 1,68 mg H₂O.

C₂₆H₁₆N₂O₂ (388,42) Ber.: C = 80,41 % H = 4,12 %
Gef.: C = 79,17 % H = 4,38 %

D, γ) Über Äthylenbrücken verknüpfte Verbindungen.

1a) Bis-[2-hydroxy-2,3H-indenyl-(2)]-acetylen (XXXV)

Zu 9,72 g (0,4 g/Atom) Magnesiumspänen in 50 ml abs. Äther tropfte man im Verlauf von 90 Min. eine Lösung von 44 g (0,4 Mol) Äthylbromid in 100 ml Äther. In die so erhaltene Lösung von Äthylmagnesiumbromid-ätherat leitete man nun unter Rühren 8-10 Stdn. Acetylen aus einer Bombe ein. Das Acetylen wurde, um mitgerissenes Aceton auszuwaschen, zunächst durch 4, mit Glasfritten versehene, wassergefüllte Waschflaschen geleitet, passierte dann zwecks Trocknung und Zurückhaltung der letzten Spuren von Aceton einen Trockenturm, gefüllt mit feingekörntem CaCl₂ und zwei Kühlfallen in zwei Dewar-Gefäßen mit Aceton und festem CO₂, um schließlich zur Kontrolle noch einen mit blauem Silicagel gefüllten Trockenturm zu durchlaufen. Das Reaktionsgefäß kühlte man für die Dauer der Gaseinleitung mit Eiswasser und ersetzte von Zeit zu Zeit den verflüchtigten Äther. Zu dem als dunkles Öl am Boden des Kolbens abgeschiedenen Acetylendimagnesiumbromid ließ man nun ohne Außenkühlung eine Lösung von 26,4 g (0,2 Mol) Indanon-(2) ^{x)} in 200 ml abs. Äther schnell zutropfen (10 Minuten), wobei sich das Reaktionsgemisch zum Sieden erwärmte. Nachdem noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht worden war, goß man den Ansatz in 300-400 ml kalt gesättigte

x) vgl. Fußnote bei XXII

Ammoniumchloridlösung. Die Ätherphase wusch man nach Abtrennen im Scheidetrichter 2 mal mit Wasser und trocknete sie über Na_2SO_4 .

Das nach Abziehen des Äthers im Vakuum verbleibene, gelbe bis hellbraune Öl löste man in 125 ml abs. Benzol und versetzte die Lösung mit 30 ml Äther und 150 ml Petroläther. Unter häufigem Anreiben ließ man 4 Tage stehen; dabei fielen allmählich 12,5 g (43 % d.Th.) eines weißen Kristallpulvers vom Schmp. $168-185^\circ$, welches für die weiteren Umsetzungen verwandt wurde. Eine Probe wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert, die nach Sintern ab etwa 185° bei $197-200^\circ$ ohne Zersetzung schmolz.

4,392 mg Substanz: 13,17 mg CO_2 ; 2,33 mg H_2O .

Ber.: C = 82,73 % H = 6,25 %

Gef.: C = 81,83 % H = 5,95 %

b) 1,2-Bis-[2'-hydroxy-2',3'H-indenyl-(2')]-äthylen (XXXV)

1,45 g (0,005 Mol) (XXXV) wurden zusammen mit 1,0 g LINDLAR-Katalysator ³³⁾ in 100 ml Benzol suspendiert, in eine Schüttelente überführt und bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 40 Min. waren 135 ml H_2 aufgenommen und die Hydrierung war praktisch zum Stehen gekommen. Die Substanz ging im Verlauf der Hydrierung in Lösung. Nachdem vom Katalysator abfiltriert worden war, dampfte man das Filtrat bis auf ca. 25-30 ml ein. Beim Versetzen mit 60 ml Petroläther fielen 1,0 g (69,0 % d.Th.) weißer Kristalle vom Schmp. $134-140^\circ$. Nach dreimaliger Kristallisation aus Cyclohexan war der Schmp. auf $141-144^\circ$ gestiegen.

2,365 mg Substanz: 7,144 mg CO_2 ; 1,481 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292,38) Ber.: C = 82,16 % H = 6,89 %

Gef.: C = 82,44 % H = 7,01 %

c) trans-1,2-Bis-[indenyl-(2')]-äthylen (XXXVII)

7,25 g (0,025 Mol) XXXV wurden mit 5,0 g LINDLAR-Katalysator in 300 ml Benzol wie oben angegeben hydriert. Nach Filtration vom Katalysator wurde das Filtrat auf ca. 70-80 ml eingeengt und ohne weitere Reinigung unter Rühren in ein Gemisch von 50 ml abs. Benzol, 25 ml abs. Pyridin und 7,0 ml Phosphoroxychlorid schnell eingetropft, langsam auf 85° erwärmt und 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen goß man in Eiswasser. Dabei fiel eine gelbe Substanz aus, die sich an der Grenzfläche Benzol/Wasser abschied. Sie wurde abgenutscht und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Dabei fielen 1,5 g (23,4 % d.Th.bezogen auf XXXV) (hellgelbe Blättchen) vom Schmp. 266-268°. Eine weitere Kristallisation aus Benzol erhöhte den Schmp. auf 267-269°. Eine Probe von ~ 0,5 g wurde in Benzol gelöst und nach Zusatz eines Kristallblättchens Jod 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte und mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung extrahierte Lösung lieferte beim Versetzen mit Petroläther ein unverändert schmelzendes Produkt.

UV-Absorption in Toluol: $\lambda_{\max}$ 394 m μ (log ϵ = 4,80)
 $\lambda_{\max}$ 372 m μ (log ϵ = 4,87)
 $\lambda_{\min}$ 383 m μ (log ϵ = 4,40)

4,385 mg Substanz: 15,04 mg CO₂ ; 2,43 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₆ (256,34)	Ber.: C = 93,71 %	H = 6,29 %
	Gef.: C = 93,60 %	H = 6,20 %

d) Bis-[indenyl-(2)]-acetylen (XXXVIII)

5,0 g (0,017 Mol) XXXV wurden in einem Gemisch aus 20 ml abs. Pyridin und 20 ml abs. Benzol gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man ein Gemisch aus 5 ml Phosphoroxychlorid und 30 ml abs. Benzol schnell zu und erwarte dann den Ansatz 45 Min. auf 80°. Nach Eingießen in Eiswasser wurde die Benzolphase mit 2n-HCl, Wasser, 2n-Na₂CO₃ und noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Dabei verblieben 4,0 g eines gelbroten Produktes. Es wurde zur Reinigung wieder in 80 ml Benzol gelöst und an Aluminiumoxid ("Woelm" basisch) chromatographiert, wobei die zitronengelb gefärbte Spitzenfraktion gesondert von dem orange gefärbten, übrigen Eluat aufgefangen wurde. Sie wurde eingedampft und der Rückstand aus 60 ml Cyclohexan umkristallisiert. Man erhielt 1,0 g (23,2 % d.Th.) zitronengelber Kristalle vom Schmp. 200-204°. Eine Analysenprobe wurde noch 2 mal aus Cyclohexan kristallisiert.

Schmp. 202-205°.- UV-Absorption in Toluol:

$\lambda_{\max}$	422 m μ	(log ϵ = 3,60);	$\lambda_{\min}$	413 m μ	(log ϵ = 3,49)
$\lambda_{\max}$	400 m μ	(log ϵ = 3,70);	$\lambda_{\min}$	395 m μ	(log ϵ = 3,52)
$\lambda_{\max}$	370 m μ	(log ϵ = 4,49);	$\lambda_{\min}$	361 m μ	(log ϵ = 4,27)
$\lambda_{\max}$	353 m μ	(log ϵ = 4,56);	$\lambda_{\min}$	347 m μ	(log ϵ = 4,34)
$\lambda_{\max}$	342 m μ	(log ϵ = 4,35).			

Die zwei Banden bei 422 m μ und 400 m μ dürften von Verunreinigungen stammen, da sich XXXVIII beim Stehen am Licht in wenigen Tagen oberflächlich orange färbt.

4,119 mg Substanz: 14,31 mg CO₂ ; 1,91 mg H₂O.

Ber.: C = 94,45 % H = 5,54 %

Gef.: C = 94,81 % H = 5,41 %

Folgende in der Rangfolge der Brauchbarkeit aufgeführten Wasserabspaltungsmethoden sind in kleinem Maßstab ausgeführt und dünnschichtchromatographisch kontrolliert worden:

POCl_3 in Pyridin ³²⁾, HClO_4 in Eisessig ³⁴⁾, p-Toluol-sulfosäure in Benzol ³⁵⁾.

Kein XXXVIII wurde gesehen mit SOCl_2 in Pyridin ³⁶⁾, Destillation mit KHSO_4 ³⁶⁾ und Veresterung mit Methyl-sulfosäurechlorid ³⁷⁾.

2) trans-1,2-Bis-[benzo[b]furanyl-(2)]-äthylen (XXXIX)

Benzofuranaldehyd-(2) : 20,0 g (0,135 Mol) 2-Hydroxymethyl-benzo[b]furan ³⁹⁾ löste man in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung wurde mit einer Suspension von 100 g frisch gefälltem Braunstein ⁴⁰⁾ in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff vereinigt, wobei leichte Erwärmung eintrat. Nachdem unter fließendem Wasser wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt worden war, wurde der Ansatz 8 Stdn. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Vom Braunstein nutschte man über einer Schicht von "Celite 501" ab, dunstete das Lösungsmittel im Vakuum ab und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei $135-145^\circ/18$ Torr destillierten 14,0 g (70 % d.Th.) eines gelblichen Öls von bittermandelähnlichem Geruch über.

$n_D^{19} = 1,630$ (Lit.: $n_D^{22,5} = 1,633$ ⁴³⁾).

Phenylhydrazon: Schmp. $135-137^\circ$ (Lit.: $136-137^\circ$ ⁴³⁾).

34) L. E h m a n n, K. H e u s l e r, Ch. M e y s t r e, P. W i e l a n d, G. A n n e r und A. W e t t s t e i n, Helv.chim.Acta 42, 2252 (1959).

35) O. D a n n und G. V o l z, Liebigs Ann.Chem. 631, 114 (1960).

[Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid:

45,7 g (0,175 Mol) Triphenylphosphin (umgelöst aus Äthanol 96 proz.) in 50 ml p-Xylol und 29,1 g (0,175 Mol) 2-Chlormethyl-benzo[b]furan ³⁹⁾ in 50 ml p-Xylol wurden vereinigt und unter Rühren 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Salz wusch man auf der Nutsche mehrmals mit Äther. Zur Reinigung löste man in 150 ml abs. Äthanol auf und fällte das Salz durch Zusatz von Äther wieder aus. Es wurden 60 g (80 % d.Th.) farbloser, glänzender Kristalle vom Schmp. 258-260° erhalten.

225,2 mg Substanz: 5,17 ml n/10 AgNO₃.

C₂₇H₂₂ClOP (428,89)

Ber.: Cl = 8,28 %

Gef.: Cl = 8,15 %

trans-1,2-Bis-[benzo[b]furanyl-(2)]-äthylen (XXXIX):

46,0 g (0,108 Mol) [Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid löste man in 150 ml abs. Äthanol und fügte eine Lösung von 15,1 g (0,108 Mol) Benzofuranaldehyd-(2) in 50 ml abs. Äthanol zu. Unter Rühren tropfte man nun 540 ml einer 0,2 molaren Lösung von Lithiumäthylat in abs. Äthanol schnell ein. Dabei fiel bereits nach wenigen Minuten eine gelbe Substanz aus. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch eine Stunde gerührt und dann das ausgefallene Produkt abgenutscht. Hierbei wur-

36) A. Lard on und T. Reich st ein, Helv.chim.Acta 41, 920 (1958).

37) C. D j e r a s s i, D.B. Th o m a s, A.C. Living st on und C.R. Th e m p s o n, J.Amer.chem.Soc. 79, 5292 (1957).

43) T. und J. Reich st ein, Helv.chim.Acta 13, 1275 (1930).

den 18,0 g gelber, kristalliner Substanz erhalten. Aus der Mutterlauge fielen nach mehrtägigem Stehen weitere 6,0 g aus, sodaß die gesamte Rohausbeute 24,0 g (85,4 % d.Th.) betrug. Nach dreimaliger Kristallisation aus 300 ml Benzol/Cyclohexan 1:2 wurden 12,5 g (44,6 % d.Th.) farbloser, winlich fluoreszierender Kristalle vom Schmp. 184,5-186° erhalten. Eine Probe, ~ 0,5 g, wurde in etwa 30 ml Benzol nach Zusatz eines Kristallblättchens Jod 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte und mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung extrahierte Lösung lieferte beim Versetzen mit Petroläther ein unverändert schmelzendes Produkt.- UV-Absorption in n-Butanol:

$\lambda_{\max}$ 377 m μ ($\log \epsilon = 4,91$); $\lambda_{\min}$ 364 m μ ($\log \epsilon = 4,51$)
 $\lambda_{\max}$ 357 m μ ($\log \epsilon = 4,89$); $\lambda_{\min}$ 348 m μ ($\log \epsilon = 4,61$)
 $\lambda_{\max}$ 339 m μ ($\log \epsilon = 4,64$).

4,071 mg Substanz: 12,47 mg CO₂ ; 1,79 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₂ (260,29) Ber.: C = 83,07 % H = 4,65 %
Gef.: C = 83,59 % H = 4,92 %

3) trans-1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-phenyl-äthylen (XL)

Zur Lösung von 8,56 g (0,02 Mol) [Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid und 2,12 g (0,02 Mol) Benzaldehyd in 30 ml abs. Äthanol tropfte man im Verlauf von 30 Min. unter Rühren 100 ml einer 0,2 molaren Lösung von Lithiumäthylat in abs. Äthanol ein. Nach 20-stündigem Stehen bei Raumtemperatur waren 1,2 g (27,3 % d.Th.) farbloser Blättchen vom Schmp. 120-122,5° ausgefallen. Einmalige Kristallisation aus 25 ml Isopropanol verbesserte den Schmp. auf 121-122,5°.- UV-Absorption in Methanol:

$\lambda_{\max}$ 350 m μ ($\log \epsilon = 4,41$); $\lambda_{\min}$ 336 m μ ($\log \epsilon = 4,39$)
 $\lambda_{\max}$ 334 m μ ($\log \epsilon = 4,60$);
 $\lambda_{\max}$ 322 m μ ($\log \epsilon = 4,54$).

3,130 mg Substanz: 10,022 mg CO₂ ; 1,507 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O (220,27) Ber.: C = 87,25 % H = 5,49 %
Gef.: C = 87,38 % H = 5,39 %

4) trans-1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[4-nitro-phenyl]-
äthylen (XII)

Zur Lösung von 8,56 g (0,02 Mol) [Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid und 3,02 g (0,02 Mol) p-Nitro-benzaldehyd in 35 ml abs. Äthanol tropfte man 100 ml 0,2 molare Lithiumäthylatlösung im Verlauf von 20 Min. ein. Schon während der Zugabe der Base fiel das Reaktionsprodukt aus. Der Ansatz wurde noch 10 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das ausgefallene Produkt abgenutscht. Kristallisation aus 120 ml Eisessig ergab 2,0 g (39,3 % d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. 211-213°. Eine weitere Kristallisation aus Eisessig änderte den Schmp. nicht mehr.- Eine verd. Lösung in Toluol fluoresziert unter der UV-Lampe nicht.-

UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max}$ 379 m μ (log ϵ = 4,59)
 $\lambda_{\min}$ 318 m μ (log ϵ = 4,14)

3,088 mg Substanz: 8,193 mg CO₂ ; 1,135 mg H₂O.

C₁₆H₁₁NO₃ (265,26) Ber.: C = 72,45 % H = 4,18 %
Gef.: C = 72,41 % H = 4,11 %

5) trans-1-[Benzo [b] furanyl-(2)]-2-[4-dimethyl-amino-phenyl]-äthylen (XLII)

Zur Lösung von 8,56 g (0,02 Mol) [Benzo [b] furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid und 2,98 g (0,02 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd in 35 ml abs. Äthanol wurden 100 ml 0,2 molare Lithiumäthylatlösung innerhalb von 30 Min. unter Rühren eingetropft. Dabei fiel bereits das Reaktionsprodukt aus. Der Ansatz wurde noch eine Stunde gerührt. Die abfiltrierte Substanz kristallisierte man aus 80 ml Cyclohexan-Benzol (1:4) um. Dabei wurden 1,8 g (34,2 % d.Th.) gelbgrüner Nadeln vom Schmp. 187-200° erhalten. Eine zweite Kristallisation verbesserte den Schmp. auf 198-200°.- Eine verd.Lösung in Toluol fluoresziert unter der UV-Lampe kaum.-

UV-Absorption in Methanol: $\lambda_{\max}$ 368 m μ (log ϵ = 4,50).

2,420 mg Substanz: 7,288 mg CO₂ ; 1,368 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₇ NO (263,33)	Ber.: C = 82,11 %	H = 6,50 %
	Gef.: C = 82,19 %	H = 6,32 %

6) trans-1-[Benzo [b] furanyl-(2)]-2-[3,4-dimethoxy-phenyl]-äthylen (XLIII)

In eine Lösung von 8,56 g (0,02 Mol) [Benzo [b] furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid und 3,32 g (0,02 Mol) 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd in 35 ml abs. Äthanol wurden 100 ml 0,2 molare Lithiumäthylatlösung innerhalb von 20 Min. eingetropft. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch 20 Min. gerührt. Beim Stehen über Nacht fielen farblose, verfilzte Nadelchen. Nach zweimaliger Kristallisation aus je 50 ml Äthanol wurden 1,5 g (26,8 % d.Th.) farbloser, leichter Kriställchen vom Schmp. 140-142° erhalten.

UV-Absorption in Methanol:

$\lambda_{\max}$ 361 m μ ($\log \epsilon = 4,36$);

$\lambda_{\max}$ 345 m μ ($\log \epsilon = 4,53$); $\lambda_{\min}$ 333 m μ ($\log \epsilon = 4,47$)

2,981 mg Substanz: 8,467 mg CO₂ ; 1,546 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₃ (280,32) Ber.: C = 77,13 % H = 5,75 %

Gef.: C = 77,51 % H = 5,80 %

7) trans-1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[furanyl-(2)]-
äthylen (XLIV)

In eine Lösung von 8,56 g (0,02 Mol) [Benzo[b]furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid und von 1,92 g (0,02 Mol) frisch destilliertem Furfurol in 30 ml abs. Äthanol wurden 100 ml 0,2 molare Lithiumäthylatlösung im Verlauf von 30 Min. eingetropft. Der Ansatz blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann setzte man bis zur beginnenden Trübung Wasser zu und ließ weitere 48 Stdn. stehen. Das ausgefallene, hellrotbraune Produkt wurde abgenutscht und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Dabei wurden 1,5 g (35,8 % d.Th.) fast farbloser Kristalle vom Schmp. 66-70° erhalten. Durch zwei weitere Kristallisationen aus Methanol/Wasser stieg der Schmp. auf 70-73°. Die farblose Substanz färbt sich an der Luft allmählich rotbraun.-

UV-Absorption in Methanol:

$\lambda_{\max}$ 358 m μ ($\log \epsilon = 4,54$); $\lambda_{\min}$ 353 m μ ($\log \epsilon = 4,50$)

$\lambda_{\max}$ 338 m μ ($\log \epsilon = 4,61$).

3,120 mg Substanz: 9,096 mg CO₂ ; 1,365 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂ (210,23) Ber.: C = 79,99 % H = 4,79 %

Gef.: C = 80,03 % H = 4,92 %

8) trans-1-[Benzo[b]furanyl-(2)]-2-[benzo[b]thienyl-(2)-1,1-dioxid]-äthylen (XLV)

Zu einer Lösung von 6,2 g (0,013 Mol) [Benzo[b]thienyl-(2)-methyl -1,1-dioxid]-triphenyl-phosphoniumchlorid⁴⁴⁾ und 1,9 g (0,013 Mol) Benzo[b]furaldehyd-(2) in 40 ml abs. Äthanol wurden 65 ml 2-molare Lithiumäthylatlösung schnell zugetropft, wobei bereits nach wenigen Minuten eine dunkelgelbe Substanz auszufallen begann. Nachdem die Base zugetropft war, wurde noch 15 Min. gerührt und dann abfiltriert. Es wurden 2,5 g (62,5 % d.Th.) einer dunkelgelben Substanz vom Schmp. 188-194° erhalten. Sie wurde in 100 ml Benzol gelöst und an Al₂O₃ chromatographiert. Das Eluat wurde im Vakuum stark eingeengt. Beim Versetzen mit Petroläther fielen 1,9 g gelbe Substanz vom Schmp. 192-198°. Zwei weitere Kristallisationen aus Eisessig und n-Butanol verbesserten den Schmp. nicht wesentlich. 0,5 g der Verbindung löste man in 50 ml Benzol und kochte nach Zugabe von einem Körnchen Jod 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Ausschütteln mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Wasser und Trocknen über CaCl₂ wurde die Substanz durch Versetzen der benzolischen Lösung mit Petroläther ausgefällt. Schmp. 204-206°. Eine Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan änderte nichts mehr am Schmelzpunkt.

$\lambda_{\max}$ 397 m μ (log ϵ = 4,49).

4,181 mg Substanz: 10,75 mg CO₂ ; 1,49 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₃S (308,35) Ber.: C = 70,12 % H = 3,92 %
Gef.: C = 70,17 % H = 3,99 %

44) K. S t e i n e r, Privatmitteilung.

2-Hydroxymethyl-6-methoxy-benzo[b]furan.

Zu einer Suspension von 8,0 g (0,21 Mol) Lithium-aluminiumhydrid in 350 ml abs. Äther wurden in Anteilen 25 g (0,13 Mol) 6-Methoxy-benzo[b]furancarbonsäure-(2)⁴⁵⁾ im Verlauf von 15 Min. eingetragen, wobei sich das Reaktionsgemisch zum Sieden erwärmte. Dann kochte man weitere 2 Stdn. unter Rückfluß. Unter Kühlung mit Eiswasser wurden 260 ml 2n-Schwefelsäure vorsichtig zugetropft. Die Ätherphase wusch man mit Wasser, NaHCO_3 -Lösung und Wasser, trocknete den Äther über Na_2SO_4 und dampfte im Vakuum ein. Der Rückstand, ein rotes Öl, wurde destilliert; bei 1,5 Torr und $145-150^\circ$ ging ein viscoses, farbloses Öl über, welches beim Abkühlen trüb wurde, aber nicht kristallisierte. Ausbeute: 19,0 g (82,1 % d.Th.). - Halbstündiges Kochen einer 0,7 g Probe mit 0,5 ml Phenylisocyanat und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat in 10 ml Cyclohexan/Benzol, 1+1, gab nach dem Versetzen des Gemisches mit Petroläther beim Anreiben farblose Kristalle. Das aus Cyclohexan umgelöste Phenylurethan schmolz bei $92-94^\circ$.

4,032 mg Substanz: 10,11 mg CO_2 ; 1,86 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (297,31) Ber.: C = 68,68 % H = 5,08 %
Gef.: C = 68,43 % H = 5,16 %

6-Methoxy-benzo[b]furan-aldehyd-(2).

14,0 g (0,0785 Mol) 2-Hydroxymethyl-6-methoxy-benzo[b]furan wurden in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 70 g Braunstein⁴⁰⁾ versetzt, wobei sich das Gemisch erwärmte. Nachdem unter fließendem Wasser wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt worden war, wurde der Ansatz für 6 Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Vom Braunstein nutschte man über eine Schicht von Celite 501 ab. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb eine feste, rot gefärbte Substanz. Sie wurde destilliert. Bei 3,5 Torr und 150-155° gingen 7,0 g (50 % d.Th.) eines farblosen Öls über, welches schnell erstarrte. Eine Probe wurde aus Ligroin umkristallisiert, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 70-73° erhalten wurden.

4,318 mg Substanz: 10,79 mg CO₂ ; 1,80 mg H₂O.

C₁₀H₈O₃ (176,17) Ber.: C = 68,18 % H = 4,57 %
Gef.: C = 68,19 % H = 4,66 %

Beim Versetzen einer Lösung von 0,17 g (1 mMol) Aldehyd in 20 ml Äthanol mit 4 ml einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ^{x)} in verd. Phosphorsäure fiel gleich das aus Dioxan kristallisierte 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 248-250°.

4,160 mg Substanz: 8,21 mg CO₂ ; 1,29 mg H₂O.

C₁₆H₁₁N₄O₆ (355,29) Ber.: C = 54,09 % H = 3,12 %
Gef.: C = 53,86 % H = 3,47 %

9) trans-1,2-Bis -[6-methoxy-benzo [b] furanyl-(2)] -
äthylen (XLVI)

Zu einer im Eisbad auf 2-3° abgekühlten Mischung von 8,9 g (0,05 Mol) 2-Hydroxymethyl-6-methoxy-benzo [b] furan 5 ml über KOH destillierten Pyridin und 20 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Mischung von 7,0 g über Chinolin und über Leinöl destillierten Thionylchlorid und 20 ml abs.

45) S. T a n a k a, J.Amer.chem.Soc. 73, 872 (1951).

x) HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie,
Bd. II, S.448, 4.Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1953.

Äther im Verlauf von 45 Min. so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur $5-7^{\circ}$ nicht überschritt. Dabei schied sich ein gelbes, kristallines Produkt ab, welches sich allmählich zu zähen Klumpen zusammenballte. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 30 Min. gerührt und dann von dem festen Produkt abdekantiert. Die abgeschiedenen Klumpen wurden mit einem Glasstab zerkleinert und mit 25 ml abs. Äther 5 Min. extrahiert und wieder abdekantiert. Die Extraktion wurde in derselben Weise noch einmal ohne Eiskühlung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die vereinigten Ätherextrakte wusch man mit Wasser, 25 ml 25-prozent. KOH und Wasser und trocknete über wasserfreiem Natriumcarbonat. Nach Abziehen des Äthers verblieben 8,0 g eines gelben Öls, welches nach kurzem Stehen im Kühlschrank kristallisierte. Das rohe, kristalline 2-Chlor-methyl-6-methoxy-benzo [b] furan schmolz um $35-38^{\circ}$. Es färbte sich schon nach kurzem Stehen an der Luft blau. Deshalb wurde es ohne weitere Reinigung in 30 ml p-Xylol gelöst und mit 10,5 g (0,04 Mol) Triphenylphosphin 1 Stde. im Ölbad unter Rühren am Rückfluß gekocht. Das ausgefallene, gelbe Phosphoniumsalz löste man in 100 ml Äthanol und fällte es durch Zugabe von Äther wieder aus. Es wurden 10,5 g [6-Methoxy-benzo [b] furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid als hellgelbe Kristalle erhalten.

4,0 g (0,0228 Mol) 6-Methoxy-benzo [b] furanaldehyd-(2) und 10,5 g (0,0228 Mol) [6-Methoxy-benzo [b] furanyl-(2)-methyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid löste man unter leichtem Erwärmen in 60 ml abs. Äthanol. In die wieder auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung tropfte man im Verlauf von 20 Min. unter Rühren 114 ml 0,2 molare alkoholische Lithiumäthylatlösung, wobei ein gelbes Produkt auszufallen begann. Es wurde noch 1 Stde. gerührt und dann abgenutscht. Die getrocknete Substanz wog 5,1 g (69,8 % d.Th.) und schmolz von $115-160^{\circ}$. Sie wurde in 200 ml Benzol wieder

aufgelöst und mit etwa 100 mg Jod 3 Stdn. Rückfluß gekocht. Die benzolische Lösung wusch man mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Wasser. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde mit 300 ml Petroläther versetzt und über Nacht stehen gelassen. Danach hatten sich aus der Mutterlauge 2,5 g (34,3 % d.Th.) gelber Nadeln abgeschieden, die in 150 ml abs. Benzol wieder gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert wurden. Der bei Verdampfen des Eluats erhaltene Rückstand aus 120 ml Ligroin/Benzol (3:1) umkristallisiert lieferte 2,0 g XLVI in leuchtend gelben Nadeln vom Schmp. $167-169^\circ$.

λ_{max} 394 m μ ($\log \epsilon = 4,86$); λ_{min} 388 m μ ($\log \epsilon = 4,62$)
 λ_{max} 373 m μ ($\log \epsilon = 4,87$);
 λ_{max} 352 m μ ($\log \epsilon = 4,61$).

4,072 mg Substanz: 11,21 mg CO_2 ; 1,87 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320,35) Ber.: C = 74,99 % H = 5,03 %
Gef.: C = 75,13 % H = 5,14 %

Beim Eindampfen der Mutterlauge aus dem Umlagerungsversuch wurden weitere 2,2 g erhalten, die nach Chromatographie an Al_2O_3 und Kristallisation aus Ligroin/Benzol bereits ab 125° zu schmelzen begannen und bei 160° durchgeschmolzen waren. Ein dünnschichtchromatographischer Vergleich dieser Probe mit XLVI (Laufmittel Benzol/Cyclohexan 1:1) ergab, daß die Hauptmenge mit dem bei $167-169^\circ$ schmelzenden Produkt identisch war (R_f 0,41), daneben aber in geringerer Menge noch ein zweiter gelber Fleck (R_f 0,82) vorhanden war, vermutlich die nicht umgelagerte cis-Verbindung.

Lebenslauf.

Am 5. Juli 1933 wurde ich, Robert Biebl, als erstes von zwei Kindern des Lehrers Hubert Biebl und seiner Ehefrau Frida geb. Petermann in Falkenau a.d.Eger geboren. Die Volksschule besuchte ich in Silberbach/Krs.Graslitz und ab Herbst 1943 bis Anfang 1945 die Oberschule in Falkenau. Nach der Vertreibung im Mai 1946 besuchte ich für ein Jahr die Oberrealschule in Marktredwitz und ab September 1947 das Wittelsbacher Gymnasium in München, an dem ich am 17. Juli 1952 die Reifeprüfung bestand. Im Oktober 1952 begann ich meine Tätigkeit als Praktikant in der Dr.Dorda'schen Apotheke in Asperg (Württ.), die ich im September 1954 mit dem in Stuttgart abgelegten Pharmazeutischen Vorexamen abschloß. Nach 8-semesterigem Studium der Pharmazie an der Universität Erlangen legte ich im Sommer-Semester 1958 das Pharmazeutische Staatsexamen ab. Seit November 1958 arbeite ich als Doktorand im Institut für angewandte Chemie unter Herrn Professor Dr. O. D a n n. Vom 1. Januar 1960 an war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig, ab 1. Januar 1961 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Am 26. August 1960 heiratete ich Frl. Heidrun H a g e n aus Nürnberg.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN